Über die Löslichkeit von Ammonsalzen und Alkalisalzen in wässerigem Ammoniak.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Hohen Naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Vereinigten Friedrichs-Universität Halle-Wittenberg

vorgelegt von

Hellmuth Stamm
aus Eckartsberga.

Halle-Saale
Ostdeutsche Druckerei und Verlagsanstalt, Inhaber Otto Jung
1926

Referent: Prof. Dr. Weitz.
Korreferent: Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. Vorländer.
Tag der mündlichen Prüfung: 28. Juli 1926.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Meinen lieben Eltern.

Diese Arbeit wurde in der Zeit vom Sommersemester 1924 bis zum Sommersemester 1926 im Chemischen Institut der Universität zu Halle von mir ausgeführt. Herrn Professor Dr. Weitz, meinem verehrten Lehrer, der mir freundlicherweise die Anregung zu diesen Untersuchungen gab, und der mir während der Ausführung jederzeit mit seinem Rat hilfreich zur Seite stand, spreche ich auch an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank aus.

Allgemeiner Teil.

Einleitung.

Für komplexchemische Arbeiten, die von Herrn Professor Weitz ausgeführt wurden, mußten verschiedentlich Lösungen hergestellt werden, die Ammonsalze neben viel NH_3 enthielten. Dabei wurde beobachtet, daß im allgemeinen die Ammonsalze einbasischer Säuren sich in ammoniakhaltigem Wasser reichlicher lösen als dem Wassergehalt entspricht, während umgekehrt die Löslichkeit der Ammonsalze mehrbasischer Säuren durch NH_3 vermindert wird, so daß hier die gesättigten wässerigen Lösungen beim Einleiten von NH_3-Gas eine mehr oder weniger weitgehende Ausscheidung des Salzes geben. Diese zunächst nur an wenigen Beispielen beobachtete Regelmäßigkeit schien auf ein allgemeineres Gesetz hinzudeuten, das ein eingehendes Studium lohnte.

Ziel der vorliegenden Arbeit war, zunächst bei möglichst vielen Ammonsalzen den Einfluß von NH_3 auf die Wasserlöslichkeit qualitativ zu untersuchen, und außerdem bei einer Reihe von Ammonsalzen die Löslichkeitsveränderungen quantitativ zu verfolgen, um so eine etwa vorhandene Gesetzmäßigkeit schärfer zu erfassen. Im Laufe der Untersuchungen stellte sich dann heraus, daß zum Vergleich auch die Alkalisalze mit herangezogen werden mußten, wodurch die ganze Arbeit auf eine breitere Basis gestellt wurde. Schließlich sollte versucht werden, Beziehungen zwischen schon bekannten Erscheinungen und den hier gewonnenen Resultaten festzustellen.

In der Literatur finden sich hier und da Einzelangaben, die sich in die oben angedeutete Regelmäßigkeit einordnen. So hat z. B. d'Ans[1]) die abnehmende Löslichkeit von $(NH_4)_2SO_4$ in Wasser bei zunehmendem NH_3-Gehalt für die Temperatur 25° C gemessen; und man hat auch gelegentlich die Schwerlöslichkeit von Ammonsalzen mehrbasischer Säuren, nämlich des Carbonats[2]), des Chromats[3]) und des Phosphats[4]), in konzentriertem wässerigen Ammoniak zur Darstellung der betreffenden Salze in kristallinischer Form benutzt. Angaben über die Zunahme der Löslichkeit von Ammonsalzen einbasischer Säuren in Wasser beim Zuleiten von NH_3 sind freilich in der Literatur so gut wie nicht vorhanden, und so ist es vielleicht zu erklären, daß das Vorliegen einer Gesetzmäßigkeit bisher noch nicht erkannt worden ist. Über einige Arbeiten, in denen anderweitige Unterschiede der Ammonsalze ein- und mehrbasischer Säuren in ihrem Verhalten gegen NH_3 aufgefunden worden sind, wird später an entsprechender Stelle gesprochen werden.

Unsere Versuchsanordnung war sehr einfach. Für die qualitativen Beobachtungen bestand sie in folgendem: Die gesättigte Lösung des Salzes samt Bodenkörper befand sich in einem durch einen Gummistopfen verschlossenen Reagierrohre, das mit einem in die Flüssigkeit eintauchenden Gaseinleitungsrohr und einem angeschmolzenen seitlichem Ableitungsrohr versehen war; das Glas wurde in einen Thermostaten eingehängt. Dann wurde NH_3-Gas in die Lösung eingeleitet; dieses perlte nach der Sättigung frei durch die Flüssigkeit hindurch, so daß der NH_3-Druck dann gleich dem herrschenden atmosphärischen Drucke,

---

[1]) Z. f. anorgan. Chemie **67**, 438.

[2]) Divers, C. **1870**, 744.

[3]) Jäger und Krüß, B. **22**, 2031.

[4]) Berzelius, Gilb. **53**, 393; Ann. Chim. Phys. **2** (1816), 151 und später.

vermindert um den Partialdruck des Wassers[5]), war. Wenn die ursprüngliche Menge des Bodenkörpers passend gewählt wurde, ließ sich dessen Vermehrung oder Verminderung bzw. Verschwinden hierbei leicht feststellen. Zur Kontrolle konnte die eingetretene Löslichkeitsveränderung wieder rückgängig gemacht werden, indem nach dem Abstellen des NH_3-Stromes Luft durch die Lösung gesaugt wurde, die allmählich das NH_3 wieder völlig entfernte. Durch erneutes Einleiten von NH_3 usw. konnte der ganze Vorgang beliebig oft hin und her gelenkt werden.

Bei den quantitativen Versuchen war die Anordnung für mit NH_3 zu sättigende Lösungen gerade so wie eben beschrieben. Wenn die Lösungen nicht mit NH_3, sondern nur mit dem betreffenden Salz gesättigt werden sollten, so wurde das wässerige NH_3 mit dem Salz in gut verschlossenen Reagierrohren längere Zeit, bis zu mehreren Stunden, im Thermostaten mit Hilfe einer zu diesem Zwecke besonders konstruierten Vorrichtung kräftig geschüttelt; Über- oder Untersättigungen wurden so mit Sicherheit vermieden.

Um die verschiedenen Beobachtungsreihen rationell miteinander vergleichen zu können, mußten sämtliche Versuche bei der gleichen Temperatur ausgeführt werden; als eine mit Hilfe des Thermostaten leicht einzuhaltende mittlere Zimmertemperatur wurde die von 15,5° C gewählt; auf diese beziehen sich, wo nichts anderes vermerkt ist, im folgenden alle Löslichkeitsangaben.

---

[5]) und den Druck einer wenige cm hohen Wassersäule, die in dem hinter das Reagierrohr geschalteten Gefäß zur Absorption des überschüssigen NH_3 stand.

I. Ammoniumsalze.

a) Anorganische Anionen.

Es wurde beobachtet, daß sich die Löslichkeit in Wasser durch Einleiten von NH_3 erhöht bei den Ammonsalzen folgender Säuren:

HCl, HBr, HJ, $HClO_3$, $HClO_4$, HNO_3, $HCNS$, $H_2N \cdot SO_3H$;

dagegen trat unter den gleichen Bedingungen eine Verminderung der Löslichkeit, d. h. mehr oder weniger weitgehende Ausfällung des Salzes, ein beim Einleiten von NH_3 in die (gesättigte) Lösung der Ammonsalze von folgenden Säuren:

H_2SO_4, H_2SO_3, $H_2S_2O_3$, H_2CrO_4, H_2MoO_4, H_2CO_3, H_3PO_3, H_3PO_4, H_3AsO_3, H_3AsO_4, H_4FeCy_6.

Auf Grund dieses Materials können wir die in der Einleitung als eine Vermutung ausgesprochene Regelmäßigkeit für tatsächlich bestehend erachten: Ammonsalze einbasischer Säuren erfahren durch NH_3 eine Erhöhung, Ammonsalze mehrbasischer Säuren eine Erniedrigung ihrer Wasserlöslichkeit. Umgekehrt können wir auch sagen: Wird die Wasserlöslichkeit eines Ammonsalzes durch NH_3 erhöht, so liegt wahrscheinlich das Salz einer einbasischen Säure vor, wird sie erniedrigt, das einer mehrbasischen. (Diese Umkehrung kann bei Konstitutionsermittelungen Bedeutung gewinnen.) Wir sagen „wahrscheinlich"; denn es hat sich herausgestellt, daß es sich bei dem oben formulierten Satze um eine Regel handelt, die den Sachverhalt nur im groben Umriß wiedergibt, und die noch der Präzisierung bedarf. Es gibt nämlich einige interessante Abweichungen von unserer Regel, und diesen wenden wir uns jetzt zu.

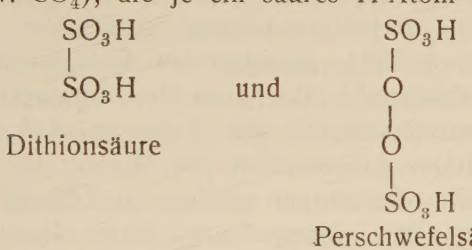
Bei den Salzen folgender formal einbasischen Säuren tritt durch NH_3 eine Verminderung der Wasserlöslichkeit ein:

Jodsäure, Überjodsäure, Flußsäure, Borsäure.

Dies sind aber nur scheinbar Ausnahmen; wir wissen ja, daß diese Säuren oft höherbasisch auftreten, sei es

durch Anlagerung von Wasser, sei es infolge von Polymerisation; diese Neigung wird natürlich durch die Gegenwart von viel NH_3 begünstigt. Wir haben es also in Wirklichkeit hier gar nicht mit einbasischen, sondern mit mehrbasischen Säuren zu tun, und nicht mit Ausnahmen, sondern im Gegenteil mit Bestätigungen unserer Regel.

Dagegen ist es überraschend, daß sich die Ammonsalze einiger zweibasischer Säuren wie „einbasisch" verhalten, nämlich das Persulfat und das Dithionat. Beim Persulfat ist die Löslichkeitszunahme durch NH_3 recht groß, beim Dithionat kleiner. Suchen wir nach einer Erklärung für diese Tatsache, so fällt ins Auge, daß gerade die genannten beiden Säuren sich von anderen anorganischen zweibasischen Säuren durch einen wichtigen Punkt unterscheiden: Wir haben hier zwei Anionzentren (SO_3 bzw. SO_4), die je ein saures H-Atom tragen:



Dithionsäure Perschwefelsäure,

während z. B. in den Verbindungen H_2SO_4 und H_3PO_4 das ein Zentrum (SO_4 bzw. PO_4) mehrere H-Atome trägt. Mit dieser Strukturbesonderheit dürfte das „einbasische" Verhalten zusammenhängen; dafür spricht auch noch der Umstand, daß das „einbasische" Verhalten bei der Perschwefelsäure, wo die beiden S-Atome noch durch eine O-O-Brücke voneinander getrennt sind, ausgesprochener ist als bei der Dithionsäure. Es ist zweckmäßig, diese Art von Säuren mit einer besonderen Bezeichnung zu versehen, wir wollen sie „zweimal einbasisch" nennen.

Einen tieferen Einblick in die ganzen Verhältnisse gestatten uns nun die quantitativen Untersuchungen, die auch einen genaueren Vergleich der Löslichkeitsänderungen

bei den verschiedenen Salzen ermöglichen. Wir bedienen uns hier der graphischen Darstellung der Ergebnisse.

Diagramm 1 stellt für drei typische Ammonsalze, nämlich das Perchlorat, das Chlorid und das Sulfat, die Gleichgewichtsverhältnisse zwischen Salz, NH_3 und H_2O dar, d. h. die Löslichkeit des Salzes in H_2O bei wechselndem NH_3-Gehalt, sowie die Löslichkeit von NH_3 in H_2O bei wechselndem Salzgehalt. Die auf den Kurven liegenden angekreuzten Punkte entsprechen den gemessenen Zusammensetzungen. Man sieht, daß zu jedem der drei eingezeichneten Systeme zwei Kurvenäste gehören. Die Werte des unteren Astes entsprechen Lösungen, die mit Salz, aber nicht mit NH_3 gesättigt sind, die des oberen Astes Lösungen, die mit NH_3, aber nicht mit Salz gesättigt sind. Die Schnittpunkte der beiden Kurvenäste beim Chlorid und beim Sulfat sind Tripelpunkte; sie geben die Zusammensetzung derjenigen Lösung wieder, die sowohl an Salz als auch an NH_3 gesättigt ist. Eine solche Lösung und einen Tripelpunkt gibt es im Perchloratsystem nicht; das hängt zusammen mit der Tatsache, daß NH_4ClO_4 auch bei völliger Abwesenheit von Wasser im NH_3-Gasstrom zerfließt; die hierbei entstehende Lösung von NH_4ClO_4 in NH_3 hat, solange noch festes Perchlorat als Bodenkörper vorhanden ist, die Zusammensetzung, die im Diagramm 1 der Schnittpunkt der unteren Kurve mit der Salzkoordinate angibt; ist aber alles Perchlorat in NH_3 gelöst, so nimmt die Lösung noch überschüssiges NH_3 auf, bis ihre Zusammensetzung den Wert des Schnittpunktes der oberen Perchloratkurve mit der Salzkoordinate erreicht. Der Abstand der beiden Schnittpunkte entspricht also dem Existenzgebiet des homogenen binären Systems NH_3—NH_4ClO_4.

Das Diagramm zeigt, wie die Löslichkeit von $(NH_4)_2SO_4$ in Wasser mit wachsendem NH_3-Gehalt stark sinkt, die von Chlorid und Perchlorat dagegen ansteigt.

Zu einer wesentlich übersichtlicheren Darstellung

kommt man, wenn man nicht die Mengen aller drei Komponenten eines Systems als variabel behandelt, sondern z. B. die des Wassers konstant hält und dann nur die Veränderungen der beiden anderen Bestandteile — nun in einem rechtwinkligen Koordinatensystem — betrachtet. In den folgenden Diagrammen wird daher die Wassermenge konstant gleich 100 g gesetzt. Die Mengen des auf 100 g Wasser gelösten Salzes und Ammoniaks werden in Mol ausgedrückt.

Diagramm 2 bringt die Kurven für dieselben drei Systeme wie 1. Die obere Kurve jedes Systems, die die NH_3-Achse schneidet, bezieht sich auf Lösungen, die bei unseren Arbeitsbedingungen (15,5° C und 1 Atm. Druck) an NH_3 gesättigt und an Salz ungesättigt sind, die untere Kurve, die die Salzachse schneidet, auf Lösungen, die an Salz gesättigt und an NH_3 nicht gesättigt sind (ebenso in den folgenden Diagrammen). Die von den Koordinatenachsen und den zwei zusammengehörigen Kurven umgrenzte Fläche ist das Existenzgebiet sämtlicher möglichen homogenen Lösungen aus H_2O, NH_3 und dem betreffenden Salz.

Wir sehen den großen Unterschied zwischen dem Sulfat einerseits (dessen Löslichkeit auf $^1/_{9,4}$ sinkt) und andererseits dem Chlorid (dessen Löslichkeit auf das 3,01fache steigt) und dem Perchlorat (dessen Löslichkeit unendlich groß wird). Die Kurven von Perchlorat und Chlorid zeigen zwar nicht qualitativ, aber sehr stark quantitativ verschiedenen Verlauf; denn im Chloridsystem gibt es wieder, wie im Diagramm 1, einen Tripelpunkt, im Perchloratsystem hingegen nicht. Und noch etwas sehr Wichtiges zeigt dies Diagramm: Die Veränderung der Löslichkeit des NH_3 und der Ammonsalze ist eine gegenseitige und hat das gleiche Vorzeichen; bei NH_4Cl und NH_4ClO_4 steigt nicht nur die Löslichkeit des Salzes in Wasser durch Zuführung von NH_3, sondern auch die Löslichkeit von NH_3 in Wasser wird durch Zusatz dieser

Salze erhöht. $(NH_4)_2SO_4$ und NH_3 hingegen vermindern ihre Löslichkeit gegenseitig. Diese Tatsache wird uns später noch ganz wesentlich beschäftigen.

Diagramm 3 stellt die Kurven für die Salze einiger zweiwertiger Säuren dar. Die neben den Kurven eingetragenen arabischen Zahlen bedeuten das Verhältnis der nach dem Sättigen mit NH_3 noch in der Lösung verbliebenen zu der ursprünglich gelösten Salzmenge. Der sehr großen Erniedrigung des Sulfits steht die relativ geringe des Molybdats gegenüber. Man beachte die eigenartige Richtungsänderung der Sulfatkurve bei den höchsten NH_3-Konzentrationen. Die Löslichkeitskurve für das NH_3 ist nur beim Sulfat bestimmt; bei den anderen Salzen würde sie eine ähnliche Verbindungslinie zwischen dem obersten Punkte der Löslichkeitskurve (Tripelpunkt) und dem Punkte 3,5 auf der Ordinatenachse bilden.

Diagramm 4 zeigt die Kurven für die Salze einer Reihe von „einbasischen" Säuren. Mit Rücksicht darauf, daß Dithionsäure und Perschwefelsäure als zweimal einbasisch aufzufassen sind, wurde für die entsprechenden Salze die Löslichkeit in halben g-Mol. eingesetzt; deshalb trägt die Abszisse in diesem Falle die Bezeichnung: Äquivalent Salz in 100 g Wasser. Man sieht den nur ganz schwach konvergenten Verlauf der beiden Persulfatkurven, der darauf hindeutet, daß der Tripelpunkt in diesem System erst bei sehr hohen Salz- und NH_3-Werten liegt; immerhin zerfließt trockenes Persulfat noch nicht mit trockenem NH_3 unter unseren Versuchsbedingungen; aber bei Eistemperatur erhält man leicht eine flüssige Phase daraus. Im Nitratsystem gibt es ebensowenig wie im Perchloratsystem einen Tripelpunkt, und das Nitrat zerfließt dementsprechend genau wie das Perchlorat mit völlig trockenem NH_3 bei unseren Versuchsbedingungen (Divers'sche Lösung). Der Quotient aus der Löslichkeit beim Tripelpunkt und der Löslichkeit in Wasser allein beträgt für das Chlorat 5,07, für das Chlorid 3,01 und für das Dithionat 1,37.

Diagramm 5 läßt uns die drei Halogenide und das Rhodanid miteinander vergleichen. Wir sehen den gewaltigen Unterschied in Bezug auf die Tripelpunkte; der des NH_4Br ist ungefähr $4\frac{1}{2}$ mal so weit vom Koordinatenanfangspunkt entfernt wie der des NH_4Cl, während das Jodid- und das Rhodanidsystem gar keine Tripelpunkte besitzen.

Wir wollen uns jetzt, indem wir alle bisher gewonnenen Resultate zusammenfassend überblicken, eine Deutung der beobachteten Erscheinungen zu verschaffen suchen.

Die erste Frage, die wir uns vorlegen, ist die nach der Ursache des Unterschiedes zwischen den Salzen der einbasischen und der mehrbasischen Säuren. Hier müssen wir uns der Tatsache erinnern, daß die Löslichkeitsbeeinflussung von Salz und NH_3 gegenseitig und gleichsinnig ist. Danach findet offenbar in den Systemen mit Salzen mehrbasischer Säuren eine gegenseitige Verdrängung, „Aussalzung" von NH_3 und Salz statt, während die beiderseitige Löslichkeitserhöhung im Falle der einbasischen Säuren nicht anders erklärt werden kann als durch die Annahme der Entstehung von Ammoniakaten der betreffenden Salze in der Lösung. Solcher Ammoniakate von Ammonsalzen sind ja eine ganze Reihe, z. T. in wohlcharakterisierter Form und mit stöchiometrischer Zusammensetzung, dargestellt [z. B.: $NH_4Cl \cdot 3\,NH_3$ und $NH_4Cl \cdot 6\,NH_3$[6]), ferner $NH_4Br \cdot NH_3$, $NH_4Br \cdot 3\,NH_3$ und $NH_4Br \cdot 6\,NH_3$[7])], z. T. durch die Aufnahme von Schmelzdiagrammen oder durch Tensionsmessungen nachgewiesen worden [z. B.: $NH_4ClO_4 \cdot 4\,NH_3$ und $NH_4ClO_4 \cdot 6\,NH_3$[8]), ferner $NH_4J \cdot 3\,NH_3$ und $NH_4J \cdot NH_3$[9])]. Da zwischen

---

[6]) Troost, C. r. 88, 578 (1879).

[7]) Troost, C. r. 92, 715 (1881). — Roozebom, Z. f. physikal. Chemie 2, 460.

[8]) Mazetti und de Carli, Gazz. chim. ital. 56, 29; C. 1926 I., 2892.

[9]) Kendall und Davidson, Journ. Americ. Chem. Soc. 42, 1141.

den Übergängen: „Ammoniakat eines Ammonsalzes $\xrightarrow{-NH_3}$ Ammonsalz“ und „Ammonsalz $\xrightarrow{-NH_3}$ freie Säure“ qualitativ kein Unterschied besteht, kann man nach Werner die Ammonsalze auch als Ammoniakate der Säuren und die höheren Ammoniakate als anomale Ammonsalze bezeichnen.

Da das NH_3, welches wir in unsere Lösungen einleiten, sicher in jedem Falle einen Teil des Wassers beansprucht, so müssen wir uns vorstellen, daß sowohl bei den Salzen der mehrbasischen wie bei denen der einbasischen Säuren eine aussalzende Wirkung besteht. Bei den einbasischen überlagert sich aber die Bildung von anomalen Ammonsalzen, so daß der Effekt die Resultante von zwei einander entgegenwirkenden Vorgängen ist. Für diese Auffassung spricht auch die Form der Kurven: Die Erhöhung der Salzlöslichkeit geht, wenigstens bei kleinem NH_3-Gehalt, nicht der NH_3-Menge proportional; im Chloridsystem z. B. überwiegt die Ammoniakatbildung zwar bei allen NH_3-Konzentrationen, aber erst bei den höheren tritt sie voll in Wirkung, wie die Richtungsänderung der Kurve andeutet. Später werden wir Fälle kennen lernen, wo bei kleiner NH_3-Konzentration die Aussalzwirkung, bei größerer die Ammoniakatbildung überwiegt.

Die Salze der mehrbasischen Säuren werden bei kleinen NH_3-Mengen diesen letzteren proportional ausgesalzen; das zeigt z. B. die Sulfatkurve. Bei mittlerer NH_3-Konzentration aber biegt die Kurve erheblich um. Die Ausfällung der Salze wird keineswegs vollständig (außer beim Phosphat); offenbar halten schließlich die Hydratisierungstendenz des betreffenden Salzes und die des NH_3 einander das Gleichgewicht.

Weniger wahrscheinlich ist die Annahme, daß auch die Salze der zweibasischen Säuren eine, wenn auch nur geringe, Neigung zur Bildung von Ammoniakaten besitzen, die bei höherem NH_3-Gehalt merklich mit der

Aussalzung konkurriert; dann müßte bei noch höherem NH_3-Gehalt, als ihn unsere Versuchsbedingungen zulassen, die Kurve nach Durchschreitung eines Minimums wieder ansteigen, d. h., es müßten auch diese Salze in wasserarmem oder wasserfreiem NH_3 merklich in Lösung gehen können. Das ist aber nicht der Fall, wie das negative Ergebnis des Versuches beweist $(NH_4)_2SO_4$, $(NH_4)_2CrO_4$ oder $(NH_4)_2MoO_4$ bei Zimmertemperatur in einer Lösung von NH_4ClO_4 in NH_3, die möglichst viel NH_3-Überschuß und wenig oder gar kein Wasser enthielt, aufzulösen; NH_4Cl ist unter den gleichen Bedingungen nicht unerheblich löslich. Die Unlöslichkeit von $(NH_4)_2SO_4$ in wasserfreiem, reinen NH_3 wurde schon von Franklin und Kraus[10]) festgestellt. Nach Friedrichs[11]) bildet sich bei Berührung von $(NH_4)_2SO_4$ mit flüssigem NH_3 eine Verbindung $(NH_4)_2SO_4 . 3\,NH_3$, die sich bis 145° nicht verändert und in NH_3 „bei hohen Temperaturen etwas löslich zu sein“ scheint. Diese Angabe erscheint recht merkwürdig, da es ein ganz vereinzelt dastehender Fall wäre, wenn ein Ammoniakat eines Ammonsalzes in NH_3 so schwer löslich sein sollte. Leider fehlen bei Friedrichs nähere experimentelle Angaben. Auf jeden Fall ist unter den von uns gewählten Bedingungen die Ammoniakatbildung beim Ammonsulfat und bei den übrigen Ammonsalzen mehrbasischer Säuren unwahrscheinlich.

Es besteht also zwischen den einbasischen und den mehrbasischen Säuren eine ziemlich scharfe Trennungslinie. Diese Tatsache wird übrigens bestätigt durch eine Arbeit von Gaus[12]) über den Einfluß von Neutralsalzen auf die Tension von NH_3 aus wässerigen Lösungen; Gaus stellte fest, daß die NH_4-Salze einbasischer Säuren (Nitrat, Chlorid, Jodid, Rhodanid) die Tension herabsetzen (nach

---

[10]) Americ. Chem. Journ. **20**, 820 (1898).
[11]) Z. f. anorgan. Chemie **84**, 385.
[12]) Z. f. anorgan. Chemie **25**, 236 (1900).

unserer Anschauung wird dies durch die Beanspruchung des NH_3 bei der Ammoniakatbildung bedingt), während die NH_4-Salze mehrbasischer Säuren (Sulfat, Oxalat, Tartrat) die Tension erhöhen (dies entspricht unserem Aussalzeffekt).

Es beschäftigt uns nun die Frage: Woher kommt es, daß die mehrbasischen Säuren eine so geringe Neigung zur Bildung höherer Ammoniakate haben? Anscheinend besteht ein direkter Zusammenhang zwischen der Basizitätszahl und der Tendenz zur Ammoniakatbildung; die letztere wird durch die gleichzeitige Anwesenheit von zwei oder mehr H-Atomen an einem Zentrum stark herabgesetzt; das sei an dem Beispiel folgender Säuren mit analog zusammengesetztem Anion gezeigt. Für das (neutrale) Ammonsalz

der Säure:	ist der Quotient $\frac{\text{Löslichkeit in } H_2O \text{ bei } NH_3\text{-Sättg.}}{\text{Löslichkeit in } H_2O}$
$HClO_4$	unendlich groß
H_2SO_4	$\frac{1}{9{,}4}$
H_3PO_4	verschwindend klein.

Bei $HClO_4$ sind höhere Ammoniakate existenzfähig, bei H_2SO_4 fehlen die höheren Ammoniakate, während die einfachen, das neutrale und das saure Ammonsalz durchaus beständig sind (immer bei unserer Versuchstemperatur 15,5° C); bei der Phosphorsäure aber ist nicht einmal die Stufe des neutralen (tert.) Ammonsalzes beständig: das tertiäre Ammonsalz verliert sehr leicht ein Mol. NH_3 und geht in das sekundäre Salz über. Daß der verschieden stark azidifizierende Einfluß der Zentralatome verhältnismäßig wenig dabei zu sagen hat, geht daraus hervor, daß, wie wir später sehen werden, das Ammonsalz der Benzoesäure, die doch gewiß eine viel schwächere Säure ist als H_2SO_4, Ammoniakat bildet und Löslichkeitserhöhung zeigt. Maßgebend für die Richtung der Löslichkeitsänderung ist also in erster Linie nicht die Säure-

stärke, sondern die Basizitätszahl. Warum mehrere H-Atome an einem Kern sich in dieser Weise „gegenseitig behindern", ist freilich schwer zu sagen.

Klarer liegen die Verhältnisse bei der Löslichkeitserhöhung von Salzen einbasischer Säuren.

Diagramm 6 zeigt für eine Anzahl solcher Salze die spezifische Erhöhung der Löslichkeit durch NH_3, d. i. den Quotienten aus der Löslichkeit in ammoniakalischem Wasser und der Löslichkeit in reinem Wasser, in seiner Abhängigkeit von der NH_3-Menge; man kann hier also die durch die gleiche NH_3-Menge bei verschiedenen Salzen hervorgerufenen Löslichkeitserhöhungen vergleichen. Die spezifische Löslichkeitszunahme ist am größten beim Perchlorat, am kleinsten beim Dithionat. Offenbar ordnen sich die verschiedenen Salze nach der „Stärke" der zugrundeliegenden Säuren. Die Reihenfolge von Perchlorat, Bromid, Chlorid, Nitrat ist gerade die gleiche, die Hantzsch[13]) für die Stärke der zugehörigen Säuren nach seiner Definition und mit seinen Methoden gefunden hat; diese Übereinstimmung erscheint ganz verständlich, wenn wir beachten, daß Hantzsch die Säurestärke als „Tendenz zur Salzbildung" definiert, und daß andererseits die Löslichkeitszunahme der Ammonsalze auf einer über das gewöhnliche Maß, nämlich die Bindung von 1 Äquivalent NH_3, hinausgehenden „anomalen" Salzbildung beruht. Die Stellung des Chlorats zwischen Chlorid und Perchlorat befindet sich im Einklang mit der Ansicht von Hantzsch, daß die Säurestärke bei gleichbleibendem Zentralatom mit dem Verhältnis O:H im Molekül wachse. Im übrigen müssen wir beachten, daß die relative Lage der Kurven in unserem Diagramm nicht nur durch die verschieden große Tendenz der Salze zur Ammoniakatbildung bedingt ist, sondern auch durch die Tendenz der Salze zur Hydratbildung, als deren Maß wir die Löslichkeit der Salze in

[13]) Z. f. Elektrochemie 29, 235.

reinem Wasser betrachten können, die den Nenner des auf der Abszissenachse abgetragenen Quotienten bildet. Dieser Umstand macht sich vor allem bei den Salzen mit sehr großer Wasserlöslichkeit bemerkbar, z. B. beim Jodid, dessen Kurve eigentümlicherweise zwischen der des Chlorides und des Bromides liegt.

Wir müssen nun noch einmal auf die „zweimal einbasischen" Säuren zu sprechen kommen, über die ja schon oben einiges gesagt ist. Der beim Persulfat stark „einbasische" Charakter geht wesentlich zurück, wenn die beiden Kerne im Dithionat einander näher rücken, wie das Diagramm 6 zeigt. Nun spricht nichts dagegen, daß man sich das Dithionatmolekül symmetrisch gebaut denkt, wie es durch folgende Schreibweise angedeutet werden möge:

$$H\left[\begin{matrix}O\\OS\\O\end{matrix}\right]-\left[\begin{matrix}O\\SO\\O\end{matrix}\right]H.$$

Die Symmetrieachsen bilden hier einen Winkel von 180°, wenn man sich jede der beiden SO_3-Gruppen als ein verhältnismäßig starres symmetrisches Gebilde mit einer solchen Achse vorstellt. Diese Molekülform läßt jedem der beiden H-Atome genügend Freiheit zur Ammoniakatbildung, da sich deren durch je 3 O-Atome bestimmten „Anziehungssphären" noch nicht überschneiden, aber die Neigung zur Bildung höherer Ammoniakate ist nicht sehr groß. Wenn es nun durch einen Umbau des Moleküls gelänge, die beiden Kerne in eine solche Lage zueinander zu bringen, daß diese „Anziehungssphären" nicht mehr unabhängig voneinander wären, so sollte auch der zweimal einbasische Charakter verloren gehen. Diese Verhältnisse scheinen tatsächlich vorzuliegen in der Imidodisulfonsäure und der Nitrilotrisulfonsäure, wo die SO_3H-Gruppen zwar durch N voneinander getrennt sind, die Symmetrieachsen dieser Gruppen aber nicht mehr Winkel von 180° mit-

einander bilden, sondern, da die Valenzrichtungen des Stickstoffs die von einer Tetraederecke ausgehenden Kanten sind, nur noch Winkel von 60°. Das könnte recht wohl der Grund dafür sein, daß diese beiden Säuren, wie wir feststellen konnten, nicht „einbasisch" reagieren, sondern mehrbasisch, obwohl die sauren Wasserstoffe an verschiedenen Kernen sitzen (bei der Imidodisulfonsäure ist auch das am N befindliche H sauer). Hierher gehört auch, wenn wir auf die organischen Säuren vorgreifen dürfen, die Methandisulfonsäure, deren Kurve im Diagramm 7 zu sehen ist. Da der Winkel der Valenzrichtungen bei einem einfach gebundenen C-Atom 109° beträgt, so nimmt die Methionsäure eine Mittelstellung zwischen Dithionsäure und Imidodisulfonsäure ein; dementsprechend reagiert sie auch bei kleinen NH_3-Konzentrationen als zweibasische, bei höheren als zweimal einbasische Säure, d. h. ihre Kurve geht durch ein Minimum.

b) Organische Anionen.

Weniger übersichtlich als bei den anorganischen liegen die Dinge bei den organischen Säuren, wo erst die Beibringung eines sehr großen Materials endgültige Klarheit schaffen kann. Bei der qualitativen Prüfung gaben eine Löslichkeitserhöhung die Ammonsalze folgender einbasischer Säuren:

Benzoesäure, Zimtsäure, Salicylsäure, Pikrinsäure, Benzolsulfonsäure und Caprylsäure (diese wurde als Beispiel der Essigsäurereihe gewählt, da die Ammonsalze der niederen Glieder dieser Reihe nur schlecht in festem Zustande zu erhalten sind).

Die Kurve für das Benzoat zeigt Diagramm 7. Der Grad der Löslichkeitserhöhung ist ziemlich gering, entsprechend der Tatsache, daß wir es hier mit einer schwächeren Säure zu tun haben. In dieser Größenordnung dürften sich die Erhöhungen bei den Carbonsäuren all-

gemein bewegen, sofern nicht andere Einflüsse sich überlagern, wie bei der Salizylsäure, die bei der qualitativen Probe einen auffallend viel stärkeren Effekt gab als die Benzoesäure; das rührt wahrscheinlich von der Gegenwart der OH-Gruppe her; denn es wurde beobachtet, daß kristallisiertes Phenol mit trockenem NH_3 zerfließt.

Unter den Carbonsäuren gibt es auch einige, bei denen, infolge der geringen Säurestärke, die Löslichkeitserhöhung ihrer Ammonsalze erst bei höheren NH_3-Konzentrationen auftritt, während sich bei geringem NH_3-Gehalt durch ein Überwiegen der Aussalzwirkung eine nicht unerhebliche Löslichkeitsverminderung bemerkbar macht. Man kann diese Erscheinung gut beobachten bei den Salzen der Phenylessigsäure und der Phenylpropionsäure (Hydrozimtsäure). Das gleiche Verhalten werden wir später bei zahlreichen Alkalisalzen antreffen.

Löslichkeitserniedrigung trat ein bei den Salzen folgender mehrbasischen Säuren: Oxalsäure und Homologe davon, Weinsäure, Fumarsäure, Mellitsäure (Benzolhexakarbonsäure).

Für die Säuren der Oxalsäurereihe bis zum Gliede mit 10 C-Atomen zeigt Diagramm 8 die Quotienten der Löslichkeitserniedrigung (= Löslichkeit in mit NH_3 gesättigtem Wasser : Löslichkeit in Wasser allein) und deren eigentümliches Oszillieren mit der C-Zahl. Ähnliche zickzackförmige Kurven sind ja für verschiedene Eigenschaften dieser Säuren bekannt und auch bei anderen homologen Reihen anzutreffen. Dieser eigenartige Verlauf ist wohl eine Folge konstitutiver Einflüsse: Die Struktur der C-Ketten kann man sich ja ebenfalls zickzackförmig infolge der Valenzrichtungen des Kohlenstoffs vorstellen. Bei der Glutarsäure und der Pimelinsäure ist der Quotient 1; denn die syrupösen, konzentrierten Lösungen ihrer Ammonsalze geben mit NH_3 gar keine Veränderung.

Merkwürdig ist, daß die genannten Dicarbonsäuren nicht, wie man erwarten könnte, zweimal einbasisch rea-

gieren, da doch die beiden sauren H-Atome zu verschiedenen C-Kernen gehören und diese Kerne meist sogar noch durch weitere C-Atome voneinander getrennt sind. Man kann ja, wenn die Carboxyle nicht gerade durch eine Reihe von konjugierten Doppelbindungen miteinander verbunden sind, schwer von einer gegenseitigen Affinitätsbeziehung der Carboxyle sprechen, die das „mehrbasische" Verhalten verursachen könnte. Vielleicht wirken hier, bei der freien Drehbarkeit einfach gebundener C-Atome, die Carboxyle „außen herum", d. h. durch das Dielektrikum hindurch, aufeinander. Daß derartige räumliche Einflüsse tatsächlich bestehen, ist bekannt vom Beispiel der Fumar- und Maleinsäure: bei der letzteren, wo die beiden Carboxyle benachbart im Raume liegen, ist die Dissoziationskonstante des ersten H-Ions viel größer als die des zweiten ($k_1 = 1{,}2 \times 10^{-2}$, $k_2 = 2 \times 10^{-7}$), während bei der Fumarsäure die beiden Konstanten weniger verschieden sind ($k_1 = 9{,}3 \times 10^{-4}$, $k_2 = 2 \times 10^{-5}$) Übrigens ist hier zu erwähnen, daß die Ammonsalze dieser beiden Säuren sich gegen NH_3 zum mindesten quantitativ recht verschieden verhalten: Das Fumarat fällt beim Einleiten von NH_3 kräftig aus, beim Maleinat ist keine Änderung der Löslichkeit zu sehen.

Unter den mehrbasischen organischen Säuren wurden zwei gefunden, die sich wie zweimal einbasisch verhalten, nämlich die m-Dicarbonsäure und die m-Disulfosäure des Benzols. Bei den Ammonsalzen der o- und der p-Phthalsäure ließ sich überhaupt keine sichtbare Wirkung von NH_3 auf die Löslichkeit feststellen, jedenfalls verhalten sie sich nicht wie einbasisch; daß dagegen die m-Phthalsäure sich typisch einbasisch verhält, ist sehr verständlich; denn zwei m-ständige Substituenten verhalten sich stets wie weitgehend von einander isoliert. Wie die Isophthalsäure verhält sich übrigens auch die Trimesinsäure (Benzol-1,3,5-Tricarbonsäure). Das zweimal einbasische Verhalten der Benzol-m-Disulfosäure wird vielleicht, abgesehen von

der m-Stellung der Substituenten, auch durch den Umstand begünstigt, daß die beiden sauren Gruppen hier SO_3H-Gruppen sind wie in der Dithionsäure; es erscheint nicht ausgeschlossen, daß auch die p- und die o-Disulfosäure des Benzols sich mehr oder weniger „zweimal einbasisch" verhalten, da erfahrungsgemäß 2 Substituenten, die am Benzolkern in ortho- oder para-Stellung zueinander stehen, sich so verhalten, als ob sie unmittelbar verbunden seien.

II. Alkalisalze.

Die Untersuchungen an Alkalisalzen wurden unter denselben Bedingungen und nach denselben Methoden ausgeführt, die wir bei den Ammonsalzen anwandten. Wir finden hier, wie bei den Ammonsalzen, verschiedenartige Löslichkeitsänderungen durch NH_3, je nachdem, ob das Salz einer einbasischen oder das einer mehrbasischen Säure vorliegt; der Grad der Löslichkeitsverschiebung hängt auch von der Art des Kations ab.

Diagramm 9 enthält die Kurven der Löslichkeitsänderung von Na- und K-Salzen einiger zweibasischer Säuren. Die Löslichkeit wird in allen Fällen stark herabgesetzt. Offenbar handelt es sich hier, wie bei den entsprechenden Ammonsalzen, um eine Aussalzwirkung des NH_3. Da die Salzmenge, die im konzentrierten, wässerigen Ammoniak gelöst bleibt, nur beim Na_2CrO_4 einigermaßen beträchtlich ist, so ist umgekehrt die vom Salz auf das NH_3 ausgeübte Aussalzwirkung nur bei dieser Verbindung merklich.

Die K-Salze werden beim Sättigen der Lösungen mit NH_3 stärker ausgesalzen als die Na-Salze. So geht die Löslichkeit herunter bei K_2SO_4 auf $^1/_{257}$, bei Na_2SO_4 auf $^1/_{25}$, oder bei K_2CrO_4 auf $^1/_{89}$, bei Na_2CrO_4 auf $^1/_{3,2}$; andererseits ist aber die Löslichkeitserniedrigung der Na-Salze im allgemeinen größer als die der NH_4-Salze. Es

sei noch erwähnt, daß die Löslichkeit beim K-Oxalat auf $^1/_{78,6}$, beim Na_2CO_3 auf $^1/_{65}$ erniedrigt wird.

Bei Na-Sulfat und Carbonat beobachtet man, daß der Bodenkörper, der unter der reinen wässerigen Lösung aus den Dekahydraten besteht, sich beim Einleiten von NH_3-Gas verändert; die anfangs wasserklaren, großen Kristalle werden dabei zusehends trübe und zerfallen zu einem feinen kristallinischen Pulver, das aus einem niederen Hydrat oder vielleicht sogar dem Anhydrid des betreffenden Salzes besteht.

Außer den Na-Salzen der anderen selbstverständlich mehrbasischen Säuren wie H_3PO_3 und H_3PO_4 (Na-Phosphat wird wie das Ammonsalz der Phosphorsäure quantitativ gefällt) verhalten sich auch Na-Fluorid, -Jodat und -Perjodat sowie Na-Hyponitrit wie mehrbasisch. Die Löslichkeit des Na-Jodats wird durch NH_3 auf $^1/_{18,5}$ erniedrigt. Die Erklärung für das mehrbasische Verhalten der Jodsäure, der Perjodsäure und der Fluorwasserstoffsäure wurde bereits bei der Besprechung der zugehörigen Ammonsalze gegeben.

Recht merkwürdig ist das Verhalten einer konzentrierten K-Carbonatlösung gegen NH_3. Beim Einleiten des Gases entstehen allmählich zwei flüssige Schichten, von denen bei Sättigung mit NH_3 die untere die Hauptmenge des Carbonats, die obere die des NH_3 enthält. Ein fester Bodenkörper von K-Carbonat ist bei 15,5° nicht zu erhalten, wohl aber, wenn man unter weiterer NH_3-Zufuhr auf Eistemperatur abkühlt.

Als Merkwürdigkeit sei an dieser Stelle erwähnt, daß eine konzentrierte Lösung von Cs_2CO_3 mit NH_3 gar keine Veränderung zeigte; bekanntlich ist das das einzige Carbonat, das sich in Alkohol löst.

Diagramm 10 zeigt die Kurven einiger K-Salze von einbasischen Säuren.

Die Ordinaten der Tripelpunkte zeigen, daß die Ammoniaklöslichkeit sich im gleichen Sinne wie die Salz-

löslichkeit ändert. Wir müssen also annehmen, daß genau wie die Ammonsalze auch die Kaliumsalze, bzw. allgemein die Alkalisalze einbasischer Säuren imstande sind, Ammoniakate zu bilden. Beim KCl wird die Ammoniakatbildung zwar noch völlig durch die Aussalzung überdeckt; aber schon beim KNO_3 überwiegt bei den höchsten NH_3-Konzentrationen die Komplexbildung, und die Salzlöslichkeit steigt wieder an. Beim Bromid, Jodid und Persulfat tritt die Aussalzung noch mehr zurück, und beim Perchlorat endlich dominiert auch bei kleinem NH_3-Gehalt die Ammoniakatbildung. Die Reihenfolge der Anionen, geordnet nach der Größe der durch gleiche NH_3-Mengen bei den verschiedenen Salzen hervorgerufenen Löslichkeitsänderungen, ist $\{Cl', NO_3\}$, Br', S_2O_8'', J', ClO_4', also abgesehen von der Stellung des J', dieselbe, die wir für die spezifische Löslichkeitserhöhung bei den Ammonsalzen der gleichen Säuren erhielten. Der Quotient aus der Löslichkeit des Salzes bei gleichzeitiger Sättigung der Lösung mit NH_3 und der Löslichkeit in reinem Wasser beträgt für KCl 0,39, für KNO_3 0,47, für KBr 0,84, für $K_2S_2O_8$ 0,87, für KJ 1,6, und für $KClO_4$ 4,0. Die Perschwefelsäure reiht sich hier wieder unter die einbasischen Säuren ein; es sei vorgreifend erwähnt, daß das Na-Dithionat gleichfalls mit NH_3 in Lösung geht; das „zweimal einbasische" Verhalten der Perschwefelsäure und der Dithionsäure beschränkt sich also nicht auf die Ammonsalze, sondern ist wahrscheinlich für alle Salze dieser beiden Säuren charakteristisch.

$KClO_3$ erwies sich bei der qualitativen Prüfung als zwischen KCl und $KClO_4$ stehend, wie nicht anders zu erwarten ist.

Diagramm 11 stellt die Löslichkeitsänderungen der Na-Salze einiger einbasischer Säuren dar. Wir finden beim Perchlorat eine extrem große Löslichkeitserhöhung, genau wie beim entsprechenden Ammonsalz; $NaClO_4$ zerfließt auch geradeso wie NH_4ClO_4 mit NH_3 bei Abwesenheit

von Wasser. Die Kurven des Chlorids, des Chlorats, des Nitrits und des Nitrats zeigen, daß in den Lösungen dieser Salze bei kleinen NH_3-Konzentrationen die Aussalzung, bei größeren die Ammoniakatbildung überwiegt.

Die Ammoniakatbildung tritt beim KCl, wie wir sahen, noch ganz hinter der Aussalzwirkung zurück; beim NaCl dagegen überwiegt sie wenigstens bei den höheren NH_3-Gehalten. Beim $KClO_4$ endigte die Kurve der Löslichkeitserhöhung in einem Tripelpunkt; beim $NaClO_4$ hingegen wird die Löslichkeit von Salz und NH_3 schließlich unendlich groß. Dasselbe gilt von den Jodiden; auch NaJ zerfließt mit trockenem NH_3 wie $NaClO_4$, das $NaJ—NH_3—H_2O$-System besitzt also keinen Tripelpunkt, während im KJ-System die Löslichkeit von Salz und NH_3 nur bis zu einem endlichen, wenn auch relativ hohen Werte steigt. Alle diese Tatsachen beweisen, daß dem Na ganz allgemein eine größere Neigung zur Ammoniakatbildung innewohnt als dem K; dies korrespondiert mit der oben festgestellten Tatsache, daß die Na-Salze zweibasischer Säuren weniger stark ausgesalzen werden als die K-Salze.

Vergleicht man die durch die gleiche NH_3-Menge bei den verschiedenen Na-Salzen bewirkten Löslichkeitsänderungen in Diagramm 11, so findet man, daß die spezifische Löslichkeitserhöhung wächst vom Nitrit über {Chlorid, Nitrat} zu Chlorat und endlich zum Perchlorat; dieselbe Reihenfolge hatten wir bei den Ammonsalzen gefunden (abgesehen vom Ammoniumnitrit, das nicht gemessen wurde). Der Quotient aus der Löslichkeit des Salzes beim Tripelpunkt und der Löslichkeit in reinem Wasser beträgt für $NaNO_2$ 0,91, für NaCl 1,0, für $NaNO_3$ 1,32, für $NaClO_3$ 1,44; für $NaClO_4$ (ebenso für NaJ) wird dieser Quotient ∞, da der Tripelpunkt im Unendlichen liegt. Außer den im Diagramm 11 verzeichneten Na-Salzen wurden als „einbasisch“ charakterisiert durch qualitative Prüfung: Bromid, Azid, Hypo-

phosphit, Acetat, sowie die oben schon erwähnten Salze Jodid und Dithionat. Merkwürdig ist das Verhalten des Na-Bromats; man sollte erwarten, daß es eine größere Löslichkeitserhöhung zeige als das Bromid in Analogie zu Chlorat und Chlorid; das ist aber nicht der Fall: Während NaBr, wie der qualitative Versuch erweist, eine stärkere Löslichkeitserhöhung erfährt als das Chlorid, überwiegt beim $NaBrO_3$ die Aussalzung, und seine Löslichkeit sinkt durch NH_3-Zufuhr auf $^1/_{2,3}$! Hierdurch wird nun aber das Bromat keineswegs an die Seite des Jodats gestellt; denn, wie wir später sehen werden, wird auch die Löslichkeit des Na-Benzoates durch NH_3 vermindert, und zwar auf fast denselben Bruchteil ($^1/_{2,4}$); $NaBrO_3$ steht also noch auf der Seite der Salze von einbasischen Säuren. Dagegen liegt der Quotient der Löslichkeitsverminderung beim Na-Jodat ($^1/_{18,5}$) durchaus im Gebiete der Salze mehrbasischer Säuren. Wir haben dann auch an einzelnen Li-, Rb- und Cs-Salzen Messungen vorgenommen. In Diagramm 12 sind die Kurven für sämtliche Alkalichloride zusammengestellt. Das Verhältnis der Salzlöslichkeit bei Sättigung der Lösung mit NH_3 zur Salzlöslichkeit in reinem Wasser ist beim LiCl 1,81, NH_4Cl 3,01, NaCl 1,0, KCl 0,39, RbCl 0,42, CsCl 0,49. LiCl und NH_4Cl zeigen bei allen NH_3-Konzentrationen ein Überwiegen der Ammoniakatbildung über die Aussalzung, NaCl nur bei höherem NH_3-Gehalt der Lösung; bei den drei übrigen Chloriden dagegen herrscht stets die Aussalzwirkung vor, am stärksten beim KCl.

Auch die Löslichkeitsverminderung der Sulfate von Li, Rb und Cs wurde gemessen. Wir stellen die gefundenen Werte mit denen von NH_4-, Na- und K-Sulfat zusammen. Die Löslichkeit sinkt durch NH_3-Zufuhr bei Li_2SO_4 auf $^1/_{2,5}$, $(NH_4)_2SO_4$ auf $^1/_{9,4}$, Na_2SO_4 auf $^1/_{25}$, bei K_2SO_4 auf $^1/_{257}$, Rb_2SO_4 auf $^1/_{253}$ und beim Cs_2SO_4 auf $^1/_{132}$. Die stärkste Aussalzung erfährt also das K-Sulfat. Bemerkenswert ist, daß sich NH_4 bei unseren Versuchen

zwischen Li und Na einreiht, während man es sonst vielfach K und Rb nahestehend findet. Übrigens liegt der Tiefpunkt, d. h. die geringste Ammoniakatbildung und die stärkste Aussalzung nicht immer beim Kaliumsalz; denn es wurde von uns festgestellt, daß RbBr stärker ausgesalzen wird (auf $^1/_{1,4}$) als KBr ($^1/_{1,2}$), und daß Cs J eine geringere Löslichkeitserhöhung zeigt (auf das 1,45fache) als KJ (1,60).

Wir wollen nun noch kurz eingehen auf die Messungen an Na-Salzen einiger organischer Säuren. Da bei NaCl der Quotient der Löslichkeitserhöhung nur 1,0 beträgt, können wir nicht erwarten, daß das Na-Salz einer schwachen organischen Säure wie der Benzoesäure überhaupt eine Löslichkeitserhöhung zeige. Tatsächlich erfährt auch das Na-Benzoat wie oben schon erwähnt wurde, durch NH_3 eine Aussalzung auf $^1/_{2,4}$ des Wertes für reines Wasser. Das Na-Isophthalat und das Na-Orthophthalat werden gleichfalls durch NH_3 ausgesalzen; dabei ist nun sehr interessant, daß der Quotient beim Isophthalat nur $^1/_{1,7}$ beträgt, beim o-Phthalat aber $^1/_{3,3}$ daß die m-Säure also, vom Benzoatwert aus betrachtet, auf der Seite der „Einbasischen" liegt, die o-Säure aber auf der der „Mehrbasischen". Der Quotient des o-Phthalats ($^1/_{3,3}$) ist nahezu derselbe wie der des Chromats vom Natrium ($^1/_{3,2}$). Der Unterschied, den die Stellung der beiden Carboxyle im Benzolkern verursacht, und auf den schon bei den Ammonsalzen hingewiesen wurde, ist also deutlich, wenn auch nicht übertrieben groß.

So finden wir alle bei den Ammonsalzen beobachteten Regelmäßigkeiten bei den Alkalisalzen in ganz analoger Weise wieder. Es sei noch erwähnt, daß Abegg[14]) und Riesenfeld bei Studien über die Beeinflussung des NH_3-Partialdruckes wässeriger Ammoniaklösungen durch äquivalente Mengen verschiedener Alkalisalze festgestellt

[14]) Z. f. physikal. Chemie 40, 84.

haben, daß die Salze mehrwertiger Anionen den NH_3-Druck wesentlich stärker erhöhten als die meisten Salze einwertiger Anionen, ferner, daß bei Salzen gleichen Anions die Druckerhöhung steigt von Li über NH_4 und Na zu K. Diese Erscheinungen hängen natürlich mit den von uns beobachteten eng zusammen.

III. Schlußbetrachtungen.

Die oft sogar dem Vorzeichen nach verschiedene Löslichkeitsbeeinflussung der Alkali- und Ammonsalze von einbasischen und von mehrbasischen Säuren durch NH_3, sowie die großen quantitativen Unterschiede innerhalb der Gruppe der Salze einbasischer Säuren zeigen, wie sehr die Tendenz zur Komplexbildung, speziell zur Amminbildung, von der Natur des Anions abhängig ist. Der Komplexchemiker ist meist geneigt, für die Anlagerung von NH_3 im wesentlichen nur das Kation verantwortlich zu machen; das ist sicher nicht ganz richtig. Ephraim[15]) und andere Autoren sind bei Studien über die „Haftfestigkeit" von NH_3 in Schwermetallamminverbindungen bei wechselndem Anion ebenfalls zu dem Resultat gelangt, daß die Natur des Anions eine erhebliche Rolle spielt; zu den Salzen mit großer Haftfestigkeit des NH_3 gehören nach den Ergebnissen Ephraims neben Perchloraten, Jodiden usw. auch Dithionate.

Unser Befund über das „zweimal einbasische" Verhalten der Persulfate findet eine weitere Stütze durch die Feststellung von Wilke-Dörfurt[16]), daß gewisse Schwermetallhexamminpersulfate mit den entsprechenden Perchloraten isomorph sind; danach müßte also im Kristallgitter nicht S_2O_8, sondern $\frac{1}{2}\ S_2O_8$ als Elementarbaustein auftreten, womit natürlich nicht gesagt sein soll, daß der Perschwefelsäure die Formel HSO_4 zukäme.

---

[15]) B. **46**, 3104; **48**, 638.

[16]) Privat-Mitteilung.

Sodann läßt sich merkwürdigerweise eine Parallele ziehen zwischen unserer Einteilung der Anionen und der Gruppierung der entsprechenden Ba-Salze nach ihrer Löslichkeit in Wasser. Die Ba-Salze derjenigen Säuren, die sich bei unseren Versuchen „einbasisch" verhalten, sind in Wasser mehr oder weniger leicht löslich, die Ba-Salze der Säuren, die wir als „mehrbasisch" erkannt haben, dagegen sind schwer löslich.

So sind in Wasser leicht löslich folgende Ba-Salze: Perchlorat, Persulfat, Chlorid, Bromid, Jodid, Rhodanid, Azid, Chlorat, Nitrit, Nitrat, Amidosulfonat, Dithionat, Hypophosphit, Acetat, Isophthalat;

dagegen sind wenig löslich oder unlöslich:

Sulfit, Sulfat, Thiosulfat, Imidosulfonat, Fluorid, Jodat, Perjodat, Borat, Phosphit, Phosphat, Carbonat, Hyponitrit, Oxalat, Tartrat, Orthophthalat und Terephthalat.

Dieses Verhalten ist so auffallend, daß es lohnend erscheint, die molekularen Löslichkeiten der Ba-Salze bei gleicher Temperatur zu bestimmen, damit man auch hier die Reihenfolge der Anionen kennen lerne. Die bereits existierenden Angaben über Ba-Salz-Löslichkeiten machen es wahrscheinlich, daß man hier dieselbe Reihe erhalten würde, die wir bei unseren Versuchen fanden.

Mit unseren Resultaten berühren sich ferner gewisse Regelmäßigkeiten in der Wasserlöslichkeit von Alkalisalzen, die Crotogino[17]) aufgefunden hat.

Etwas entfernter liegend, aber vielleicht doch mit dem von uns Gefundenen zusammenhängend, ist eine Erscheinung, die Arrhenius[18]) entdeckte. Er fand bei Versuchen über die Geschwindigkeit der Verseifung von Äthylacetat durch NH_3 bei Zusatz von Ammonsalzen einen prinzipiellen Unterschied in der Wirkungsweise der

[17]) Vortrag auf der 31. Hauptversammlung der Deutschen Bunsengesellschaft 1926.

[18]) Z. f. physikal. Chemie 1, 110.

Salze ein- und zweibasischer Säuren: die der einbasischen vermindern die Reaktionsgeschwindigkeit bedeutend, bei Sulfat und Oxalat ist der Einfluß wesentlich geringer. Bei Verwendung der starken Basen (KOH, NaOH) zur Verseifung ist derselbe Unterschied in der Wirkung der entsprechenden Neutralsalze zu beobachten; hier wirken die Salze der zweibasischen Säuren sogar erhöhend auf die Reaktionsgeschwindigkeit. Unseren Vorstellungen entsprechend dürften diese Erscheinungen auf die verschieden große Aussalzwirkung zurückzuführen sein.

Alle diese Parallelen weisen darauf hin, daß den in dieser Arbeit studierten Verschiedenheiten in der Wirkung einbasischer und mehrbasischer Säuren, bzw. der entsprechenden Anionen, eine allgemeine und grundsätzliche Bedeutung zukommt. Um das, was eigentlich letzten Endes diese Verschiedenheiten verursacht, aufzufinden, dürfte freilich noch viel weitere Forschungsarbeit notwendig sein.

Zum Schluß sei noch darauf hingewiesen, daß die in dieser Arbeit festgestellten Löslichkeitsregelmäßigkeiten auch in vorzüglicher Weise praktisch verwertet werden können. Die Veränderung der Löslichkeit von Alkali- und Ammonsalzen durch NH_3 gibt nicht nur ein Mittel in die Hand zur Unterscheidung ein- und mehrbasischer Säuren, sondern auch zur Trennung verschiedener Salze voneinander; die Salze derselben Klasse lassen sich trennen, sofern nur der Betrag der Löslichkeitsänderung genügend verschieden ist; besonders wirkungsvoll kann aber oft die Trennung eines Salzes der einen von einem der anderen Klasse gestaltet werden. Wieviel rascher und vollständiger eine solche Trennung nach unserer „Ammoniakmethode“ oft möglich ist als mit Hilfe der fraktionierten Kristallisation aus Wasser, erkennt man z. B. aus der Tatsache, daß das Verhältnis der in g Salz auf 100 g Wasser ausgedrückten Löslichkeiten des Ammonchlorids und des Ammonsulfats 35,6 : 75,6 = rund 1 : 2 beträgt, dagegen bei gleichzeitiger Sättigung der Lösung mit NH_3 104 : 2,5 =

ca. 40. Der NH_3-Zusatz ändert also das Verhältnis der Löslichkeiten hier um reichlich das 80fache. Außer der Scheidung von Ammonchlorid und Ammonsulfat wurden als weitere Beispiele, gleichfalls mit bestem Erfolge, durchgeführt die Trennungen von Gemischen aus Na_2CO_3 und NaCl, K_2CO_3 und KCl, K_2SO_4 und KNO_3, sowie NH_4NO_3 und KNO_3.

Schließlich kann man sich des NH_3-Zusatzes auch bedienen, um den Verlauf von doppelten Umsetzungen zwischen Salzen in wässeriger Lösung in einem bestimmten Sinne zu lenken. So verläuft die Reaktion: $(NH_4)_2CO_3 + 2\,NaCl = Na_2CO_3 + 2\,NH_4Cl$ quantitativ von links nach rechts, wenn man in eine Lösung von Chlornatrium und Ammoncarbonat NH_3 bis zur Sättigung einleitet, da unter den vier möglichen Salzen Na-Carbonat am schwersten und NH_4Cl am leichtesten in NH_3-haltigem Wasser löslich ist. Man kann ferner z. B. auch Alkalisulfate durch doppelte Umsetzung von $(NH_4)_2SO_4$ mit den Chloriden und ähnlichen Salzen der Alkalien bei Gegenwart von NH_3 darstellen gemäß einem Verfahren der Rhenania-Gesellschaft[19]).

Experimenteller Teil.

In der Einleitung zum allgemeinen Teil wurde schon beschrieben, wie die qualitativen Untersuchungen ausgeführt worden sind. Beim Einleiten von NH_3 tritt eine Erwärmung der Lösung ein, umgekehrt beim NH_3-Entzug Abkühlung. Diese Temperaturveränderungen beeinflussen natürlich gleichfalls die Salzlöslichkeit, und man muß deshalb, um nicht ein falsches Bild zu erhalten, wohl darauf

[19]) DRP. 405992 (Rhenania-Mannheim), C. 1925, I, 425.

achten, daß die Lösung wieder die Temperatur des Thermostaten angenommen hat, bevor man die durch NH_3-Zufuhr oder -Entziehung verursachte Änderung der Menge des Bodenkörpers feststellt.

Die Herstellung der Lösungen, deren Zusammensetzung quantitativ bestimmt werden sollte, ist ebenfalls im allgemeinen Teil schon besprochen worden. Erhebliche Schwierigkeiten machte anfangs das Entnehmen von abgemessenen Proben für die Analyse aus den konzentriert ammoniakalischen Lösungen. Pipettieren erwies sich als unmöglich; denn bei der geringsten Erschütterung entstanden in der Pipette Gasbläschen, die sich äußerst schnell vergrößerten und die ganze Flüssigkeit herausschleuderten.

Auf folgende Weise aber ging die Probenahme glatt und quantitativ vonstatten:

Nach dem Abstellen des NH_3-Stromes wurden die Schlauchverbindungen am Gaszuleitungs- und am Ableitungsrohr des Reagiergefäßes, in dem die Sättigung der Lösung mit NH_3 erfolgt war, gelöst, und der Gummistopfen mit dem Gaseinleitungsrohr rasch gegen einen anderen vertauscht, durch dessen Bohrung ein U-Rohr mit ungleich langen Schenkeln gesteckt war; der längere Schenkel war mit einem kleinen Wattebausch verstopft und tauchte in das Reagiergefäß und die darin befindliche Flüssigkeit ein; der kürzere Schenkel endete mit einem Schliff, auf den ein etwa 10 cm langes Ansatzröhrchen (übergreifend) paßte. Auf das seitlich angeschmolzene Rohrstück des Reagiergefäßes (das vorher Gasableitungsrohr gewesen war) wurde ein Stück Gummischlauch mit einem Mundstück aus Glas gezogen. Wenn man in dieses Mundstück hineinblies, so stieg die Flüssigkeit in dem U-Rohre empor, wobei der Wattebausch den Bodenkörper zurückhielt. Das mit dem U-Rohr durch den Schliff verbundene Ansatzröhrchen tauchte in Wasser ein, das sich in einem Meßkolben befand; in dieses Wasser wurde

nun durch das U-Rohr und das Ansatzröhrchen hindurch die zu analysierende Probe hinübergedrückt. War die Entnahme der Flüssigkeit beendet, so wurde das Ansatzröhrchen vom Schliff gelöst, aber in dem Meßkolben belassen; dieser wurde dann verschlossen und samt dem Inhalt gewogen. Der Meßkolben mit dem anfangs darin befindlichen Wasser sowie das Ansatzröhrchen waren vorher tariert, so daß man aus der Differenz der Wägungen das Gewicht der zu analysierenden Probe erfuhr. Das Ansatzröhrchen mußte deshalb mitgewogen werden, weil es ja bei der Probenahme in das tarierte Wasser eintauchte und von diesem beim Herausziehen etwas mitgeführt hätte. Nach der Wägung wurde das Ansatzröhrchen mit einer Pincette gefaßt, mit Wasser abgespült und dann aus dem Meßkolben herausgenommen; der Kolben wurde dann bis zur Marke aufgefüllt. Wesentlich ist, daß die Menge des mit dem Meßkolben tarierten Wassers groß ist im Vergleich zu der Menge der zu analysierenden Probe, damit infolge der starken Verdünnung der NH_3-Partialdruck recht klein wird; denn nur auf diese Weise wird die Gefahr des NH_3-Verlustes vermieden.

Dieselbe Einrichtung wurde, da sie sehr bequem und zuverlässig ist, auch zur Probenahme aus Lösungen, die wenig oder kein NH_3 enthielten, benutzt.

I. Ammonsalze.

a) Anorganische Anionen.

Die Analysen der Lösungen wurden so ausgeführt, daß entweder freies NH_3 und Anion des Salzes oder freies NH_3 und Gesamt-NH_3 oder Gesamt-NH_3 und Anion bestimmt wurden. Die Ergebnisse der quantitativen Versuche sind im folgenden in Tabellenform dargestellt. Die ersten drei senkrechten Spalten enthalten immer die unmittelbar gefundenen Zahlen, alle übrigen Spalten berechnete Werte. Die Spalte mit der Bezeichnung L (=Lösung) gibt das Gewicht der für die Analyse ent-

	in g	$cm^3 \frac{n}{10}$	$cm^3 \frac{n}{10}$	g NH_3	g Salz	g H_2O	g NH_3	g Salz	Mol NH_3	Mol Salz	
NH_4Cl	9,3375	—	457,3	—	26,25	73,75	—	0,356	—	0,665	1,00
Salz-	8,0003	456,0	382,0	9,71	25,56	64,73	0,150	0,395	0,881	0,738	1,11
sättigung	3,9059	365,0	188,9	15,90	25,86	58,24	0,273	0,444	1,603	0,830	1,25
	7,8022	1172	424	25,58	29,07	45,35	0,564	0,641	3,312	1,198	1,80
	6,8796	1156	398,2	28,62	30,91	40,47	0,707	0,764	4,152	1,428	2,15
Tr.*)	5,1781	992	337,5	32,63	34,87	32,50	1,004	1,073	5,895	2,005	3,01
NH_3-[20])	3,0421	668,8	—	37,34	—	62,66	0,597	—	3,506	—	
Sättigung	4,0670	854	61,75	35,70	8,10	56,20	0,635	0,144	3,729	0,269	
	4,8405	970,5	144,5	34,21	15,98	49,81	0,685	0,320	4,022	0,598	
	3,5391	667	189,5	32,11	28,65	39,24	0,818	0,730	4,804	1,365	
NH_4ClO_4			Ges. NH_3 $cm^3 \frac{n}{10}$								
Salz-	7,7023	—	143,5	—	21,86	78,14	—	0,280	—	0,238	1,00
sättigung	8,4647	657,5	875	13,37	30,24	56,53	0,234	0,535	1,374	0,455	1,91
	5,7878	630	832,5	18,52	41,14	40,33	0,459	1,020	2,696	0,868	3,64
	5,4686	662	880	20,62	46,91	32,46	0,635	1,445	3,724	1,227	5,16
	4,4832	660	888	24,05	57,33	18,63	1,291	3,078	7,583	2,619	11,01
NH_3-	5,0141	1019	1162	34,46	33,66	31,88	1,081	1,056	6,347	0,899	
Sättigung	7,3895	1741	1340	30,86	63,80	5,35	5,770	11,93	33,88	10,15	
	2,4266	455	585				6,121	12,04	35,95	10,25	
	8,6062	1541	2020	30,48	65,45	4,09	7,45	16,00	43,75	13,61	
	3,3362	606	800	30,91	68,27	0,82	37,89	83,69	222,4	71,24	
$(NH_4)_2SO_4$	7,8526	—	512,5	—	43,05	56,95	—	0,756	—	0,572	1,00
Salz-	7,7566	219	650	4,80	36,61	58,59	0,082	0,627	0,481	0,474	0,83
sättigung	7,0246	430	738	10,42	28,97	60,61	0,172	0,478	1,010	0,362	0,63
	8,0858	825	1063	17,38	19,45	63,17	0,275	0,308	1,614	0,233	0,41
	6,7927	1012	1115	25,37	10,07	64,57	0,393	0,156	2,308	0,118	0,21
	8,7290	1487	1,174[21])	28,99	7,61	63,40	0,458	0,120	2,690	0,091	0,16
Tr.	11,0240	1333	0,9366[21])	34,75	4,80	60,42	0,575	0,0795	3,377	0,060	0,105
NH_3-											
Sättigung	4,0467	866	[22])	36,50	1,55	61,95	0,589	0,025	3,458	0,019	

*) Tr. = Tripelpunkt. — [20]) Löslichkeit von NH_3 in Wasser; Anfangswert aller NH_3-Sättigungs-Reihen. — [21]) Die Werte der dritten Spalte bedeuten hier g $BaSO_4$. — [22]) Sulfat eingewogen (2,5 g auf 100 g H_2O) brauchte also nicht bestimmt werden.

nommenen Probe der Lösung an, die Analysendaten der beiden folgenden Spalten beziehen sich immer auf die Gesamtmenge dieser Probe (ausgeführt wurden die Analysen mit aliquoten Anteilen). Die Spalte mit der Bezeichnung Q enthält den Quotienten aus der Löslichkeit des Salzes bei dem betreffenden NH_3-Gehalt und der Löslichkeit in Wasser; man kann also aus dieser Spalte unmittelbar die Änderung der Löslichkeit ablesen. In einer Reihe von Fällen sind auch die reziproken Werte der Löslichkeitsänderung angegeben ($\frac{1}{Q}$).

Die Zahlen einer Querreihe beziehen sich auf die gleiche Lösung. Die unter der Bezeichnung „Salzsättigung" zusammengefaßten Werte beziehen sich auf Lösungen, die an Salz gesättigt, an NH_3 nicht gesättigt sind; entsprechend stehen unter dem Titel „NH_3-Sättigung" die Messungen von solchen Lösungen, die an NH_3 gesättigt, an Salz ungesättigt sind.

NH_4-Sulfit, -Chromat, -Molybdat.

	L	Ges. NH_3	$BaSO_4$	Auf 1 g H_2O		Auf 100 g H_2O		Q	$\frac{1}{Q}$
ılfit	g	cm^3 $\frac{n}{10}$	g	g NH_3	g Salz	Mol NH_3	Mol Salz		
ılz-	8,5931	556,5	6,332	0,003	0,581	0,019	0,500	1,00 rd.	1,00
gung	10,3456	1300	2,928	0,250	0,205	1,468	0,176	0,35	2,83
r.	5,6638	1242	0,2634	0,601	0,038	3,530	0,033	0,07	15,29
			Cr_2O_3 g						
omat									
alz-	8,6315	—	1,0060	—	0,304	—	0,200	1,00	1,00
gung	7,2115	997	0,2568	0,310	0,100	1,818	0,066	0,33	3,03
Tr.	6,7985	1450	0,1340	0,585	0,065	3,436	0,043	0,21	4,68
			MoO_3 g						
ybdat									
alz-	6,0984	303,5	1,740	0,029	0,653	0,170	0,333	0,97	1,03
gung	8,8901	889	1,984	0,203	0,525	1,192	0,268	0,78	1,28
	8,0881	1022,5	1,537	0,298	0,453	1,750	0,231	0,68	1,48
Tr.	5,5211	1067,5	0,766	0,576	0,367	3,382	0,187	0,55	1,83

Die Molybdatwerte sind auf das normale Salz berechnet. Um bei allen drei Salzen wirklich die neutralen Verbindungen zu erhalten, wurden konzentrierte Lösungen

davon mit NH_3 gesättigt; die dabei ausfallenden Bodenkörper wurden für die Messungen verwandt. Die Löslichkeit von Molybdat in reinem Wasser wurde für die Berechnung von Q extrapoliert. Sie läßt sich nicht messen, da $(NH_4)_2\,MoO_4$ nur in ammoniakalischer Lösung existenzfähig ist.

NH_4-Chlorat, -Nitrat, -Dithionat, -Persulfat.

	L g	fr. NH_3 cm^3 $\frac{n}{10}$	Ges. NH_3 cm^3 $\frac{n}{10}$	Auf 1 g H_2O g NH_3	Auf 1 g H_2O g Salz	Auf 100 g H_2O Mol NH_3	Auf 100 g H_2O Mol Salz	Q
NH_4ClO_3	6,4233	—	188	—	0,423	—	0,417	1,00
Salzsätt.	6,2988	606	804	0,317	0,619	1,863	0,610	1,46
Tr.	5,9402	989	1275	1,246	2,147	7,314	2,115	5,07
NH_4NO_3	4,0854	--	327,5	—	1,791	—	2,237	1,00
Salzsätt.	6,0768	318,5	808	0,335	2,423	1,967	3,027	1,35
	4,6534	340	731	0,614	3,319	3,606	4,146	1,85
	5,2000	497,5	950	1,164	4,979	6,836	6,219	2,78
NH_3-Sätt.	4,2141	735	1007	1,605	2,797	9,426	3,492	
	3,7406	630	897	2,047	4,092	12,02	5,111	
$(NH_4)_2\,S_2O_6$							Äquival. Salz	
Salzsätt.	3,0425	—	185	—	1,480	—	1,508	1,00
Tr.	2,3172	380	494	1,172	2,026	6,882	2,066	1,37
NH_3-Sätt.	7,8461	1327	1615	0,818	1,022	4,803	1,042	
	4,2658	687	882	1,009	1,668	5,925	1,700	
$(NH_4)_2\,S_2O_8$	9,4915	—	356[23])	—	0,748	—	0,656	1,00
	7,9180	733	332	0,198	1,099	1,163	0,964	1,47
Salzsätt.	1,9420	294	194,5	0,700	2,405	4,110	2,108	3,22
	2,0803	340	225	1,008	3,466	5,920	3,038	4,63
NH_3-Sätt.	7,9520	1629	365	1,317	2,548	7,734	2,234	
	3,9129	785	195,5	1,481	3,291	8,698	2,884	

NH_4-Phosphat, NH_4-Arseniat.

Leitet man in eine Lösung von Ammoniumphosphat NH_3 bis zur Sättigung ein, so fällt das tertiäre Salz aus und zwar so vollständig, daß in der abfiltrierten Lösung

---

[23]) Persufattitration, ausgerüstet nach Kempf B. 38, 3965.

nach dem Vertreiben des NH_3 und Ansäuern mit HNO_3 durch Ammoniummolybdat kein Niederschlag mehr entsteht; die Ausfällung des Arseniats durch NH_3 ist nicht so weitgehend.

NH_4-Rhodanid, -Jodid, -Bromid.

	L	fr. NH_3	Anion	Auf 1 g H_2O		Auf 100 g H_2O		Q
	g	cm^3 $\frac{n}{10}$	cm^3 $\frac{n}{10}$	g NH_3	g Salz	Mol NH_3	Mol Salz	
NH_4CNS	4,3229	—	347,3	—	1,5742	—	2,068	1,00
Salzsätt.	5,6812	268	486	0,299	2,424	1,765	3,184	1,54
	5,0049	380	444	0,662	3,459	3,888	4,543	2,20
NH_3-Sätt.	6,4598	1400	284	1,245	1,129	7,313	1,483	
	7,6540	1653	387	1,490	1,561	8,749	2,051	
	6,3299	1367	378	2,070	2,558	12,15	3,360	
	5,1886	1095	420	14,610	25,05	85,80	32,91	
NH_4J	2,9580	—	128,7	—	1,708	—	1,178	1,00
Salzsätt.	5,4833	359	266	0,601	3,789	3,529	2,613	2,22
	4,8107	420	249,6	1,499	7,582	8,801	5,230	4,44
NH_3-Sätt.	5,5798	1011	139,7	0,940	1,105	5,519	0,763	
	7,1223	1227	228	1,210	1,915	7,108	1,321	
	4,9277	798	197	1,902	3,995	11,170	2,756	
NH_4Br	4,3029	—	184	—	0,720	—	0,735	1,00
Salzsätt.	6,2449	372,5	280	0,221	0,957	1,298	0,975	1,33
	5,2863	515	262,5	0,477	1,400	2,800	1,429	1,90
	4,9801	615	277	0,856	2,218	5,024	2,264	3,02
Tr.	7,0593	1128	472	3,752	9,034	22,14	9,222	12,29
NH_3-Sätt.	4,1478	666	264	2,355	5,251	13,51	5,360	

NH_4-Phosphit, NH_4-Arsenit, NH_4-Thiosulfat.

Die Aussalzung durch NH_3 ist bei diesen Salzen mäßig groß.

NH_4-Ferrocyanid, NH_4-Carbonat.

Diese Salze werden durch NH_3 weitgehend, aber keineswegs quantitativ gefällt.

NH_4-Hypophosphit.

Die konzentrierte Lösung wird durch Einleiten von NH_3 nicht merkbar verändert.

NH_4-Amidosulfonat.

Das Salz gibt mit NH_3 eine kräftige Löslichkeitserhöhung.

NH_4ClO_4, NH_4J, NH_4CNS und NH_4NO_3 zerfließen im NH_3-Gasstrom bei Abwesenheit von Wasser. Das Überleiten von NH_3 über die festen Salze erfolgte in denselben Reagiergefäßen, in denen auch die Sättigung von Lösungen mit NH_3 vorgenommen wurde.

Löslichkeit einiger Ammonsalze in dem flüssigen System NH_4ClO_4-NH_3 (wasserfrei) bei Gegenwart von überschüssigem NH_3.

Um die Löslichkeit einiger Salze in flüssigem NH_3 bei Zimmerwärme ohne Druckapparatur untersuchen zu können, verwandten wir das flüssige System NH_4ClO_4-NH_3 mit möglichst hohem NH_3-Gehalt. NH_3-Gas wurde über NH_4ClO_4 geleitet, die entstandene Flüssigkeit unter dem Druck der NH_3-Bombe durch ein U-Rohr mit Wattefilter vom Bodenkörper abfiltriert und in ein zweites Glas gebracht, wo sie mit NH_3 gesättigt wurde, so daß schließlich eine „verdünnte" Lösung von NH_4-Perchlorat in flüssigem NH_3 vorlag.

Die Salze, die auf ihre Löslichkeit in dieser Flüssigkeit untersucht werden sollten, wurden nun darin suspendiert, und dann wurde das Ganze durch die Blasen des NH_3-Stromes längere Zeit umgerührt. Hierauf wurde die Flüssigkeit in derselben Weise wie vorher filtriert, mit Wasser versetzt, vom freien NH_3 befreit und qualitativ untersucht.

Es zeigte sich, daß von NH_4Cl (auch von NaCl) nicht unwesentliche Mengen in Lösung gegangen waren; dagegen waren NH_4-Sulfat, -Chromat und -Molybdat völlig ungelöst geblieben. Zusatz weniger Tropfen Wasser zu der NH_3-Lösung änderte an diesen Löslichkeitsverhältnissen qualitativ nichts.

b) Organische Anionen.

Die Salze wurden meist dargestellt durch Auflösen der betreffenden Säure in wässerigem Ammoniak. Zur

Isolierung der festen Salze diente entweder unsere „Ammoniakmethode"; oder die Lösung wurde auf dem Wasserbade zur Trockene eingedampft, und zwar, um die bei den meisten dieser Salze in der Hitze sehr erhebliche Hydrolyse und den damit verbundenen NH_3-Verlust hintanzuhalten, unter dauerndem Durchleiten von NH_3-Gas durch die Lösung.

Die Beobachtung der Löslichkeitsänderung, sowie das Abfiltrieren der Lösungen vom Bodenkörper bei den Messungen wurde bei mehreren organischen Ammonsalzen sehr erschwert durch die syrupartige Zähigkeit der Lösung und die sehr feine Zerteilung des Bodenkörpers; die Lösungen vieler dieser Salze geben außerdem beim Schütteln (zur Herstellung des Lösungsgleichgewichtes) eine sehr störende Schaumbildung.

Bei den quantitativen Analysen der Lösungen wurde einerseits das Gesamt-NH_3 nach der Destillationsmethode bestimmt; andererseits mußte, da sich das freie NH_3 neben organischen Säuren mit keinem Indikator scharf titrieren läßt, das Anion des Salzes bestimmt werden; dies wurde in folgender Weise ausgeführt: Zu einem aliquoten Teil einer abgewogenen Probe der zu analysierenden Lösung wurde eine abgemessene Menge überschüssiger $\frac{n}{10}$-Lauge gegeben. Dies Gemisch wurde dann erhitzt, so daß das gesamte NH_3 ausgetrieben wurde. Schließlich wurde die überschüssige Lauge mit $\frac{n}{10}$-Säure unter Verwendung von Phenolphtalein als Indikator zurücktitriert. Die Differenz zwischen der angewandten und der zurücktitrierten Laugenmenge entsprach dem Gehalt der Lösung an organischer Säure. Wenn das Wegkochen des Ammoniaks in einem offenen Gefäße geschah, so erhielten wir sehr schwankende Resultate je nach der Dauer des Kochens und sogar je nach der Form des Kochgefäßes; das rührte davon her, daß auf der einen Seite das NH_3 um so schneller entwich, je mehr freie

Oberfläche die Flüssigkeit hatte, und daß auf der anderen Seite die alkalische Flüssigkeit aus der Luft Kohlendioxyd absorbierte, und zwar um so mehr, je länger gekocht wurde und je leichter die Luft Zutritt zur Flüssigkeit hatte. Der Kohlensäurefehler konnte in diesem Falle aber nicht dadurch aufgehoben werden, daß man heiß titrierte. Denn durch Erhitzung tritt starke Hydrolyse des Salzes der organischen Säure ein, und dadurch wird das Resultat wieder fehlerhaft.

Zur Vermeidung dieser Fehlerquellen wurde das Wegkochen des NH_3 in einem Rundkolben vorgenommen, der mit einem doppelt durchbohrten Gummistopfen verschlossen war. Durch die eine Bohrung des Stopfens ging das Abtropfrohr eines Rückflußkühlers, durch die andere ein dünnes Glasrohr, das bis in die Flüssigkeit hineinreichte; die obere Öffnung des Kühlers stand mit einer Saugpumpe in Verbindung, das dünne Glasrohr mit einigen hintereinandergeschalteten Gefäßen mit Natronlauge bzw. Natronkalk. Durch diese ganze Apparatur wurde nun bei der Ausführung einer Bestimmung Luft mit Hilfe der Saugpumpe durchgesaugt. Der in den Absorptionsgefäßen von CO_2 befreite Luftstrom durchstrich die zum Sieden erhitzte Analysenflüssigkeit und den Dampfraum über derselben, wobei er das NH_3 mit sich führte. Der Rückflußkühler verhinderte dabei, daß die Flüssigkeit eindampfte. Auf diese Weise wurde erreicht, daß das NH_3 vollständig entwich, und daß die Lösung kein CO_2 aufnahm. Nach längerem Sieden und Luftdurchleiten ($\frac{1}{2}$ bis 1 Stunde) wurde der Luftstrom abgestellt, Kühler und Einleitungsrohr abgespült, und die Titration nach Abkühlung der Lösung, nunmehr ohne Schwierigkeiten, ausgeführt.

Zimtsaures und Caprylsaures NH_4.

Die durch NH_3 hervorgerufenen Löslichkeitserhöhungen sind mäßig groß, aber gut zu beobachten.

NH_4-Benzoat, NH_4-Methionat[24]), Phenylessigsaures NH_4.

	L	Ges. NH_3	Anion	Auf 1 g H_2O		Auf 100 g H_2O		Q
	g	cm^3 $\frac{n}{10}$	cm^3 $\frac{n}{10}$	g NH_3	g Salz	Mol NH_3	Mol Salz	
NH_4-Benz.	4,3814	70,5	51,35	0,012	0,196	0,070	0,141	ca.1,00
Salzsätt.	3,9924	315	42,75	0,158	0,203	0,928	0,146	1,04
Tr.	7,5973	1530	72,50	0,602	0,245	3,535	0,176	1,25
							Äq Salz	
NH_4-Meth.	6, 286	—	121,9	—	0,259	—	0,246	1,00
Salzsätt.	5,7286	390	87.0	0,160	0 220	0,938	0,209	0,85
	5,7765	641	79,7	0.284	0,218	1,667	0,207	0,84
	5,7443	670	79,5	0.303	0,222	1,779	0,212	0,86
	2,9019	389	42,5	0,369	0,249	2,167	0,237	0,96
Tr.	6,2172	1132	112,6	0,621	0,381	3,647	0,362	1,47
Phenylessigsaures NH_4	5,8083	240	175	0,037	0,888	0,217	0,580	0,97[25])
Salzsätt.	4,0703	200	121,5	0,065	0,897	0,382	0,599	0,99
	5,2761	520	132,5	0,255	0,784	1,497	0,512	0,85
	4,8169	649	109,5	0,414	0,756	2,431	0,494	0,82
	7,1002	1190	154,5	0,594	0,797	3,488	0,521	0,87

Phenol, NH_4-Pikrat, NH_4-Salicylat.

Trockenes Phenol zerfließt äußerst rasch beim Überleiten von trockenem NH_3 zu einer Flüssigkeit, aus der beim Durchsaugen von Luft (zur Entfernung des NH_3) kein fester Bodenkörper zu gewinnen ist (auch kein Phenol). Pikrinsäure löst sich in NH_3+Wasser reichlich auf. Beim Entfernen des überschüssigen NH_3 aus der Lösung fällt Ammoniumpikrat in wohlausgebildeten Kristallen aus, die bei erneuter NH_3-Zufuhr wieder in Lösung gehen. Das Salicylat verhält sich wie das Pikrat.

Phenylpropionsaures (hydrozimtsaures) NH_4.

Beim Einleiten von NH_3 in die konzentrierte Lösung des Salzes fällt ein wenig von dem Salze aus. Dieser Niederschlag geht bei weiterem Steigen der NH_3-Kon-

[24]) Methionsäure dargestellt nach Muthmann, B. 31, 1880.

[25]) Der Wert der Wasserlöslichkeit wurde für die Berechnung von Q extrapoliert. Die für kleine NH_3-Konzentration gefundenen Werte sind infolge der starken Hydrolyse des Salzes nicht sehr genau.

zentration teilweise wieder in Lösung. Bei kleiner NH_3-Menge überwiegt also die Aussalzwirkung, bei großer die Komplexbildung, wie beim phenylessigsauren Ammonium.

Benzolsulfonsaures NH_4, Benzol-m-disulfonsaures NH_4.

Die Salze zeigen beide erhebliche Löslichkeitserhöhung; die m-Disulfosäure reagiert also „zweimal einbasisch".

o-, p-, m-Phthalsaures NH_4, NH_4-Trimesinat, Mellitsaures NH_4.

Die konzentrierten Lösungen der Ammonsalze von Ortho- und Terephthalsäure geben mit NH_3 keine sichtbare Veränderung. Isophthalsäure löst sich in erheblicher Menge in konzentriertem wässerigen Ammoniak auf, bei NH_3-Entzug gesteht die ganze Lösung zu einem dicken Brei von NH_4-Isophthalat, das bei erneutem Einleiten von NH_3 wieder völlig in Lösung geht. Das Isophthalat zeigt also ein ausgesprochen „zweimal einbasisches" Verhalten.

Das NH_4-Trimesinat gibt mit NH_3 eine geringe Löslichkeitserhöhung. Mellitsaures Ammonium wird durch NH_3 ausgefällt.

NH_4-Salze aliphatischer Dikarbonsäuren.

Die Säuren der Oxalsäurereihe wurden bis zum Gliede mit 10 C-Atomen untersucht.

Sämtliche Werte gehören zu Lösungen mit Salzsättigung.

Die Werte für die Wasserlöslichkeit dieser Salze wurden (außer beim Oxalat) durch graphische Extrapolation festgestellt, da die Hydrolyse, die die Salze in neutraler Lösung erleiden, eine exakte analytische Bestimmung nicht zuläßt. Mit Hilfe dieser extrapolierten Werte wurde Q berechnet.

C-Zahl d.Säure	L g	Ges. NH_3 $cm^3 \frac{n}{10}$	Anion $cm^3 \frac{n}{10}$	Auf 1 g H_2O g NH_3	g Salz	Q	$\frac{1}{Q}$
2	6,8645	—	42,98	—	0,040	1,00	1,00
	6,7775	895	9,89	0,289	0,012	0,30	3,33
Tr.	8,3541	1814	5,37	0,588	0,0064	0,16	6,25
3	4,6359	415	375	0,034	1,312		ca. 1
	7,2320	825	545	0,159	1,258		1,04
Tr.	3,5695	655	216	0,561	1,121		1,17
4	6,4624	443	387	0,027	0,862		1,02
	6,4172	800	300	0,259	0,695		1,27
Tr.	4,0795	780	127,5	0,556	0,485		1,80
6	5,8158	259	215	0,020	0,509		1,03
	6,5929	767	148	0,251	0,317		1,66
Tr.	6,4191	1317	73,5	0,582	0,182		2,88
8	2,5482	100	81,5	0,030	0,515		1,06
	3,7786	382	81,0	0,212	0,348		1,57
Tr.	3,8839	789	36,8	0,577	0,173		3,15
9	3,5284	180	147,8	0,030	0,896		1,03
Tr.	3,5061	655	68,0	0,571	0,432		2,14
10	1,5374	52,3	35,7	0,026	0,388		1,09
	5,2998	530	67,5	0,212	0,215		2,44
Tr.	2,4835	519	16,7	0,598	0,138		3,07

In den sehr zähen Lösungen von glutarsaurem und von pimelinsaurem Ammonium konnte mit NH_3 keine Veränderung festgestellt werden[26]); Q ist deshalb für den Tripelpunkt gleich 1 zu setzen.

NH_4-Tartrat, NH_4-Fumarat, NH_4-Maleinat.

Tartrat und Fumarat gaben mit NH_3 erhebliche Ausfällung von Salz. Die syrupöse Lösung des Maleinats verändert sich nicht durch Einleiten von NH_3.

II. Alkalisalze.

1. Kaliumsalze.

Alle Werte der folgenden Tabellen gehören zu Lösungen mit Salzsättigung.

[26]) Damit stimmt überein, daß die Ba-Salze dieser Säuren im Gegensatz zu denen der übrigen dieser Reihe sehr leicht löslich sind.

K-Sulfat, -Chromat, -Oxalat.

	L g	NH_3 $cm^3 \frac{n}{10}$	Salz g	Auf 1 g H_2O g NH_3	g Salz	Auf 100 g H_2O Mol NH_3	Mol Salz	Q	$\frac{1}{Q}$
K_2SO_4	4,7431	—	0,4415	—	0,103	—	0,0591	1,00	1,0
	5,1002	392	0,0600	0,153	0,014	0,895	0,0079		7,4
	2,3060	340	0.0065	0,337	0,004	1,979	0.0022	0,37	26,9
	3,7317	675	0,0075	0,447	0,003	2,622	0,0016		36 9
Tr.	14,8336	3306	0,0037	0,600	0,0004	3,524	0,0002	0,0039	257
K_2CrO_4	10,0048	—	3,8500	—	0,6250	—	0,3218	1.00	1,0
	8,6433	1010	0,4095	0,2640	0,0629	1,550	0,0324	0,10	9,9
Tr.	10,9064	2390	0,0478	0,5995	0,0070	3,517	0,0036	0,011	88,7
			Oxalat $cm^3 \frac{n}{10}$						
K-Oxalat	6,5469	—	195,6	—	0,3305	—	0,199	1,00	1,0
	5,3039	660	13,3	0,276	0,0272	1,622	0,016	0,08	12,1
Tr.	5,7219	1255	1,787	0,599	0,0042	3,514	0,0025	0,013	78,6

K-Carbonat.

Es ist im allgemeinen Teil schon beschrieben worden, wie die konzentrierte Lösung dieses Salzes mit NH_3 zwei Schichten bildet, ohne daß ein fester Bodenkörper ausfällt. Das Volum der beiden flüssigen Phasen ist bei 15,5° C und NH_3-Sättigung ungefähr gleich; wenn man durch einen Luftstrom NH_3 entzieht, oder wenn man erwärmt (wobei ebenfalls NH_3 entweicht), wandert die Grenzfläche nach oben, bis schließlich wieder Homogenität eintritt; wenn man dagegen abkühlt und gleichzeitig mehr NH_3 einleitet, wandert die Grenzfläche nach unten, bis endlich bei Eistemperatur ein kristallinischer Bodenkörper auftritt.

K-Chlorat.

Beim Einleiten von NH_3 in die (wenig $KClO_3$ enthaltende) konzentrierte wässerige Lösung fällt zunächst etwas von dem Salz aus; der Niederschlag geht mit mehr NH_3 teilweise wieder in Lösung.

K-Hydroxyd.

Konzentrierteste KOH-Lösung nimmt sehr wenig NH_3 auf und gibt damit keine Veränderung.

K-Perchlorat, -Nitrat, -Chlorid, -Bromid, -Jodid, -Persulfat.

	L g	NH_3 cm^3 $\frac{n}{10}$	Salz g	Auf 1 g H_2O g NH_3	Auf 1 g H_2O g Salz	Auf 100 g H_2O Mol NH_3	Auf 100 g H_2O Mol Salz	Q	$\frac{1}{Q}$
$KClO_4$	5,3210	—	0,0780	—	0,015	—	0,011	1,00	
	6,1064	823	0,1070	0,305	0,023	1,791	0,017	1,55	
Tr.	9,4449	2050	0,3405	0,622	0,061	3,653	0,044	4,00	
KNO_3	9,2282	—	1,9430	—	0,2667	—	0,264	1,00	1,00
	7,7737	507	0,9020	0,144	0,1501	0,844	0,149	0,56	1,77
	7,6541	930	0,6350	0,291	0,1168	1,711	0,116	0,44	2,27
	6,9825	1148	0,5000	0,432	0,1104	2,535	0.109	0,41	2,42
Tr.	5,6847	1172	0,4070	0,608	0,1241	3,571	0,123	0,47	2,15
			Anion cm^3 $\frac{n}{10}$						
KCl	7,1914	—	237	—	0,326	—	0,437	1,00	1,00
	7,6560	940	116	0,308	0,167	1,809	0,224	0,51	1,96
Tr.	8,1193	1618	81,7	0,579	0,128	3,500	0,172	0,39	2,56
KBr	6,8213	—	222	—	0,634	—	0,671	1,00	1,00
	8,2151	456	215	0,159	0,525	0,934	0,555	0,83	1,21
	7,6509	710	179	0,280	0,494	1,644	0,523	0,78	1,28
	7,4538	846	166	0,357	0,489	2,097	0,517	0,77	1,30
	8,3297	1090	180	0,429	0,495	2,520	0,524	0,78	1,28
Tr.	9,3357	1622	191	0,642	0,529	3,770	0,560	0,84	1,20
KJ	4,2221	—	148,6	—	1,406	—	0,847	1,00	
	3,5385	165	114	0,206	1,389	1,210	0,837	0,99	
	5,6370	430	176,4	0,371	1,483	2,179	0,893	1,05	
	5,3554	554	168	0,581	1,719	3,412	1,035	1,22	
Tr.	5,8719	783	189,4	0,957	2,257	5,606	1,359	1,60	
							Äq. Salz		
$K_2S_2O_8$	7,4502	—	21,15[27])	—	0,040	—	0,030	1,00	1,00
	7,9666	1012	11,70	0,283	0,030	1,662	0,022	0,73	1,36
Tr.	4,9808	1073	8,15	0,600	0,036	3,524	0,026	0,87	1,15

2. Natriumsalze.

Na-Phosphat.

Das tertiäre Salz wurde erhalten durch Mischen der Lösungen von Na_2HPO_4 und NaOH in äquivalenten

[27]) Da die Perschwefelsäure „zweimal einbasisch" ist, sind die Werte auf das halbe Molekulargewicht berechnet. Das Persulfat wurde titriert nach Kempf, B. 38, 3965.

Mengen und Fällen durch Einleiten von NH_3. In 60prozentigem wässerigem Ammoniak ist das Salz so gut wie unlöslich; in der Flüssigkeit ist mit Molybdat kein PO_4 mehr nachweisbar.

Na-Phosphit.

Das Salz wird durch NH_3 aus seiner konzentrierten Lösung ausgefällt.

Na-Sulfat, -Chromat, -Carbonat, -Jodat.

	L	NH_3	Salz	Auf 1 g H_2O		Auf 100 g H_2O		Q	$\frac{1}{Q}$
	g	$cm^3 \frac{n}{10}$	g	g NH_3	g Salz	Mol NH_3	Mol Salz		
Na_2SO_4	8,5111	—	1,0110	—	0,135	—	0,095	1,00	1,00
	5,0586	378	0,2550	0,155	0,061	0,910	0,043	0,45	2,22
	5,5236	750	0,1090	0,309	0,026	1,815	0,019	0,20	5,0
	3,5771	633	0,0252	0,436	0,010	2,561	0,007	0,08	12,5
	9,8109	2190	0,0313	0,616	0,005	3,617	0,004	0,04	25,0
Na_2CrO_4	1,2158	—	0,4540	—	0,5960	—	0,3595	1,00	1,00
	4,4946	850	0,4775	0,5633	0,1858	3,3079	0,1147	0,31	3,21
Na_2CO_3			NaCl g						
	5,8228	—	0,9320	—	0,1697	—	0,1601	1,00	1,00
	5,0437	602	0,1316	0,2632	0,0306	1,546	0,0289	0,18	5,55
	5,9088	1300	0,0105	0,6006	0,0026	3,527	0,0025	0,015	65,3
$NaJO_3$			Anion $cm^3 \frac{n}{10}$						
	—	—	—	—	0,0758[28])	—	0,038	1,00	1,00
	7,7830	1703	6,0	0,596	0,0041	3,499	0,002	0,05	18,0

Na-Fluorid, Na-Perjodat.

Beide Salze werden aus ihren wässerigen Lösungen durch NH_3 sehr weitgehend ausgefällt.

Na-Hyponitrit.

Aus seiner konzentrierten Lösung wird das Hyponitrit durch NH_3 zum größten Teile ausgefällt. Bei einem groben präparativ durchgeführten Versuch wurden aus

---

[28]) Der Wert der Wasserlöslichkeit des Na-Jodates ist interpoliert nach Gmelin-Kraut II, 1, 378.

Na-Perchlorat, -Nitrat, -Chlorat, -Chlorid, -Nitrit, -Bromat, Na-Salze organ. Säuren.

	L g	NH_3 $cm^3 \frac{n}{10}$	Salz g	auf 1 g H_2O g NH_3	auf 1 g H_2O g Salz	auf 100 g H_2O Mol NH_3	auf 100 g H_2O Mol Salz	Q	1/Q
$NaClO_4$	6,7410	—	4,440	—	1,930	—	1,576	1,00	
	6,9629	211	4,645	0,184	2,371	1,080	1,936	1,23	
	5,7508	320	3,977	0,443	3.236	2,601	2,643	1,68	
	3,5176	215	2,458	0,527	3,542	3,024	2,892	1,84	
	3,0124	262,5	2,137	1,043	4,988	6,125	4,073	2,58	
$NaNO_3$	2,9782	—	1,3545	—	0,8342	—	0,981	1,00	
	3,5677	298	1,2920	0,2870	0,7307	1,6853	0,859	0,88	
	4,9837	675	1,7470	0,5509	0,8372	3,2348	0,985	1,00	
Tr.	3,7963	643	1,4150	0,8513	1,1001	4,9987	1,294	1,32	
			g NaCl						
$NaClO_3$	4,0812	—	1,0900	—	0,9470	—	0,8895	1,00	
	4,3113	312,5	0,9710	0,2646	0,8793	1,5540	0,8259	0,93	
Tr	2,6132	415	0,6040	0,8788	1,3657	5,1604	1,2828	1,44	
			Anion $cm^3 \frac{n}{10}$						
NaCl	5,3361	—	237	—	0,351	—	0,600	1,00	
	6,0425	410	227	0,174	0,331	1,022	0,566	0,94	
	5,4900	575	188,5	0,287	0,323	1,686	0,552	0,92	
	3,6149	565	114	0,484	0,335	2,842	0,573	0,95	
Tr.	8,3037	1555	254	0,635	0,356	3,729	0,609	1,01	
$NaNO_2$	6,0840	—	792	—	0,814	—	1,179	1,00	
	7,6200	688	762	0,307	0,689	1,802	0,998	0,85	
	4,7090	673	434	0,554	0,725	3,255	1,050	0,91	
Tr.	7,4303	1258	685	0,733	0,809	4,303	1,172	0,99	
$NaBrO_3$	—	—	—	—	0,325[29])	—	0,215	1,00	1,00
Tr.	8,7680	1787	282	0,6067	0,141	3,563	0,093	0,43	2,30
			g Salz						
Na-Benzoat	0,5134	—	0,1950	—	0,6124	—	0,425	1,00	1,00
	0,9881	86,0	0,2360	0,242	0,3901	1,4215	0,271	0,64	1,57
Tr.	4,5580	850	0,6325	0,585	0,2553	3,4302	0,177	0,42	2,40
Na-o-Phthalat	0,4604	—	0,2370	—	1,0610	—	0,505	1,00	1,00
	2,2385	135	0,8770	0,2032	0,7750	1,192	0,369	0,73	1,37
Tr.	6,5968	1150	1,1280	0,5581	0,3214	3,278	0,153	0,30	3,30
Na-Isophthal.	1,1798	—	0,4880	—	0,7054	—	0,336	1,00	1,00
Tr.	3,9612	676	0,8195	0,578	0,4117	3,394	0,196	0,58	1,71
			g NaCl						
Na-Oxalat	5,1859	—	1,1420	—	0,447	—	0,545	1,00	
	5,6259	413	1,049	0,204	0,426	1,198	0,519	0,95	
Tr.	7,5338	1015	1,564	0,478	0,608	2,806	0,741	1,36	
	6,5108	870	1,352	0,473	0,606	2,778	0,739		

[29]) Die Löslichkeit in Wasser wurde durch Interpolation gefunden nach Gmelin-Kraut II, 1.

einer Lösung von 15 g des Salzes (9- oder 10-Hydrat) 12,5 g, anscheinend in Form eines niedrigeren Hydrates, durch Sättigen mit NH_3 abgeschieden.

Na-Perchlorat und Na-Jodid

geben in wasserfreier Form mit trockenem NH_3-Gas rasch eine flüssige Phase.

Na-Azid.

Die konzentrierte Lösung gibt mit NH_3 eine Ausfällung von vielleicht $^1/_4$ der gelösten Azidmenge.

Na-Dithionat

zeigt mit NH_3 eine schwache Löslichkeitserhöhung.

Na-Hypophosphit.

Die gesättigte wässerige Lösung, die sehr viel Salz enthält, gibt mit NH_3 einen geringen Niederschlag von schätzungsweise $^1/_5$ der gelösten Menge.

3. Rb-, Cs-, Li-Salze.

RbCl, RbBr, Rb_2SO_4; CsCl, CsJ, Cs_2SO_4, LiCl, Li_2SO_4.

	L g	NH_3 cm^3 $\frac{n}{10}$	Salz g	Auf 1 g H_2O g NH_3	Auf 1 g H_2O g Salz	Auf 100 g H_2O Mol NH_3	Auf 100 g H_2O Mol Salz	Q	$\frac{1}{Q}$
RbCl	3,7900	—	1,7780	—	0,884	—	0,748	1,00	1,
	2,2404	225	0,6317	0,313	0,515	1,839	0,436	0,58	1,
Tr.	5,3231	930	1,0030	0,578	0,367	3,394	0,311	0,42	2,
RbBr	2,4065	—	1,2025	—	0,9987	—	0,6038	1,00	1,
	3,3288	253	1,2350	0,259	0,7257	1,5214	0,4388	0,73	1,
Tr.	5,3084	813	1,6250	0,602	0,7068	3,5365	0,4273	0,71	1,
Rb_2SO_4	5,0403	—	1,5795	—	0,4564	—	0,1710	1,00	1,
	8,1975	623	0,4125	0,1578	0,0634	0,927	0,0237	0,14	7,
	4,5428	593	0,0575	0,2906	0,0165	1,706	0,0062	0,036	27,
Tr.	6,0573	1340	0,0067	0,6055	0,0018	3,555	0,0007	0,0039	253,

	L g	NH_3 cm^3 $\frac{n}{10}$	Salz g	Auf 1 g H_2O g NH_3	Auf 1 g H_2O g Salz	Auf 100 g H_2O Mol NH_3	Auf 100 g H_2O Mol Salz	Q	$\frac{1}{Q}$
Cs Cl	—	—	—	—	1,812[30])	—	1,077	1,00	1,00
	1,3072	90,5	0,6205	0,289	1,165	1,697	0,692	0,64	1,56
Tr.	1,9828	262	0,7225	0,548	0,888	3,218	0,528	0,49	2,04
Cs J	5,2704	—	2,1725	—	0,701	—	0,270	1,00	
	8,1107	522	2,8750	0,204	0,661	1,201	0,255	0,90	
Tr.	3,3164	500	1,2415	0,696	1,015	4,087	0,391	1,45	
Cs_2SO_4	—	—	—	—	1,761[31])	—	0,4869	1,00	1,00
	9.0361	1055	1,2020	0,298	0,199	1,750	0,0550	0 11	8,85
Tr.	9,1895	1997	0,0759	0,595	0,0133	3,495	0,0039	0,0076	132
Li_2SO_4	0,8913	—	0,2325	—	0,353	—	0,321	1,00	1,00
	1,9959	200	0,3950	0,250	0,217	1,468	0 197	0,61	1,63
Tr.	6,0384	1182	0,4920	0,570	0,139	3,348	0,126	0,39	2,55
Li Cl			Cl cm^3 $\frac{n}{10}$						
Tr.	0,4040	—	42,95	—	0,820	—	1,934	1,00	
	0,4352	117	33,2	2,097	1,480	12,31	3,490	1,81	

Cs-Carbonat.

Beim Einleiten von NH_3 in die konzentrierte wässerige Lösung des Carbonates wurde keinerlei Veränderung beobachtet.

---

[30]) Betrag der Löslichkeit in reinem Wasser nach Gmelin-Kraut II, 1.

[31]) Desgleichen.

III. Trennungen.

1. Beispiel: NH_4Cl und $(NH_4)_2SO_4$.

Es wurde zunächst untersucht, in welcher Weise die beiden Salze gegenseitig ihre Löslichkeit in Wasser verändern, und gefunden, daß sie einander aussalzen (vgl. die nachfolgende Tabelle); für den Tripelpunkt, wo die Lösung sowohl an Sulfat als auch an Chlorid gesättigt ist, beträgt das Verhältnis der Löslichkeit jedes der beiden Salze zu seiner Löslichkeit in reinem Wasser etwa zwei Drittel.

System NH_4Cl-$(NH_4)_2SO_4$-H_2O.

	L	Ges. NH_3	Chlorid	Auf 1 g H_2O	
	g	cm^3 $\frac{n}{10}$	cm^3 $\frac{n}{10}$	g NH_4Cl	g $(NH_4)_2SO_4$
	9,3375	[32])	457	0,356	—
	8,3706	511	322	0,319	0,231
	7,3224	470	243	0,288	0,333
	4,6293	339	129	0,269	0,541
Tr.	2,1970	162	60,0	0,267	0,562
	7,1103	507	165	0,222	0,570
	4,6259	320	84,0	0,172	0,596
	7,8526	512	[33])	—	0.756

Leitet man bei verschiedenen, wachsenden Chloridgehalten NH_3 bis zur Sättigung in gesättigte Ammonsulfatlösung, so wird das Sulfat erheblich stärker ausgesalzen als mit NH_3 allein.

System NH_4Cl-$(NH_4)_2SO_4$-H_2O-NH_3.

	L	fr. NH_3	Cl'	$BaSO_4$	Auf 1 g H_2O		
	g	cm^3 $\frac{n}{10}$	cm^3 $\frac{n}{10}$	g	g NH_3	g Chlorid	g Sulfat
	3,8993	793	25,8	0,2028	0,588	0,060	0,050
	9,3004	1925	127,5	0,2912	0,633	0,132	0,032
	12,1792	2387	452,5	0,2800	0,735	0,437	0,029
	6,8478	1327	364	0,1224	0,880	0,758	0,027
Quadrupelpunkt	8,8870	1700	563	0,1280	0,996	1,038	0,025

[32]) Nicht bestimmt, da nur Chlorid.
[33]) Nicht bestimmt, da nur Sulfat.

Die Löslichkeit des Sulfats bei gleichzeitiger Sättigung der Lösung an NH_3 und Chlorid beträgt nur etwa $^1/_3$ von der Löslichkeit bei Sättigung mit NH_3 ohne Chlorid. Dagegen hat die geringe Menge des in der Lösung noch vorhandenen Sulfats natürlich nur eine minimale aussalzende Wirkung auf Chlorid und NH_3, d. h. die Löslichkeit des NH_4Cl und des NH_3 im Quadrupelpunkt ist fast die gleiche wie im Tripelpunkt des Systems NH_4Cl—NH_3—H_2O.

Die Trennung von NH_4Cl und $(NH_4)_2SO_4$ vollzieht sich folgendermaßen. Zu dem Gemisch der festen Salze gibt man etwas Wasser; dabei wählt man, um rasch zum Ziele zu kommen, die Wassermenge nach Möglichkeit so groß, daß bei Sättigung mit NH_3 grade eben alles Chlorid in Lösung geht (hierzu muß man natürlich den Chloridgehalt der Salzmischung ungefähr kennen). Sodann wird unter Kühlung NH_3 bis zur Sättigung eingeleitet und das Ganze filtriert. Die Filtration nimmt man in einer von der Luft abgeschlossenen und mit NH_3-Gas gefüllten Apparatur vor, um ein vorzeitiges Verdunsten des NH_3 und dadurch bedingte Chloridausscheidung zu vermeiden. Aus dem Filtrat erhält man durch Abdunstenlassen des NH_3 den größeren Teil des Chlorides, das nach scharfem Absaugen und kurzem Auswaschen mit kaltem Wasser frei von Sulfat ist; auf dem Filter bleibt das Sulfat zurück, es ist nach zwei- bis dreimaligem Auswaschen mit 60prozentiger NH_3-Lösung chloridfrei.

Ist es nicht möglich, die dem Salzgemisch zuzusetzende Wassermenge genau zu berechnen, so kann man eine für die Auflösung des Chlorides ungenügende Wassermenge nehmen und dann die nach Entziehung des NH_3 und Ausfallen des NH_4Cl zurückbleibende Lauge erneut zum Lösen von NH_4Cl verwenden.

2. Beispiel: K_2SO_4 und KNO_3.

Angewandt: 5 g Sulfat + 5 g Nitrat.

Zugesetzt: 80 g Wasser.

Die Lösung mit NH_3 (45 g) gesättigt.

a) gefälltes K_2SO_4 abgesaugt, mit konzentrierter NH_3-Lösung gewaschen, bei 130° getrocknet, 4,6 g = 92% der angewandten Menge. Frei von Nitrat (Eisenreaktion).

b) gelöstes KNO_3 durch Eindampfen der Lösung kristallisiert, bei 120° getrocknet, 4,5 g = 90% der angewandten Menge. Frei von Sulfat (Ba-Reaktion).

3. Beispiel: $Na_2CO_3 + NaCl$.

Angewandt: 5 g Carbonat + 5 g Chlorid.

Zugesetzt: 100 g Wasser.

Die Lösung mit NH_3 (57 g) gesättigt.

Ausbeute: 4,2 g Na_2CO_3; 4,6 g NaCl; isoliert wie bei Nr. 2.

Reinheit: Eine Federmesserspitze voll von dem erhaltenen Na_2CO_3, in HNO_3 gelöst, gab mit Silbernitrat nur eine ganz schwache Opaleszenz.

4. Beispiel: K_2CO_3 und KCl.

In eine Lösung von K_2CO_3, die etwas KCl enthielt, wurde bei 0° NH_3 bis zur Sättigung eingeleitet. Das ausgeschiedene K-Carbonat gab nach dem Absaugen und Auswaschen mit eiskaltem konzentriertem Ammoniak, in Salpetersäure gelöst, mit Silbernitrat nur eine geringe Trübung, war also weitgehend chloridfrei.

5. Beispiel: $KNO_3 + NH_4NO_3$.

Angewandt: 5 g KNO_3 + 5 g NH_4NO_3.

Zugesetzt: 1 g Wasser.

Die Lösung mit NH_3 (2,34 g) gesättigt.

Weitere Behandlung: Die Lösung wurde scharf vom Bodenkörper abgepreßt; dann wurde ihr durch einen Luftstrom das NH_3 zum größten Teil entzogen, so daß NH_4NO_3 ausfiel (2,7 g); das erhaltene Ammonnitrat wurde nun durch vorsichtiges Erhitzen verdampft, dabei blieb ein Rückstand von KNO_3 zurück. Durch Wägungen wurde festgestellt, daß in dem NH_4-Nitrat etwa 3% KNO_3 enthalten waren. Der, wie oben beschrieben, von der Lösung befreite Bodenkörper wurde mit konzentrierter Ammoniaklösung ausgewaschen und getrocknet; sein Gewicht betrug nun 4,63 g; er bestand aus KNO_3 mit etwa 1% NH_4NO_3.

Doppelte Umsetzung zwischen NaCl und $(NH_4)_2CO_3$.

Beim Vermischen der konzentrierten wässerigen Lösungen dieser Salze tritt ein Niederschlag auf, der, den Löslichkeitsverhältnissen der vier möglichen Salze entsprechend, aus Na-Carbonat besteht. In dieser Form führt die Umsetzung aber nur zu einem Gleichgewicht; sie wird jedoch, auch in verdünnter Lösung, vollständig, wenn man die Flüssigkeit mit NH_3 sättigt; der auf diese Weise erhaltene Bodenkörper erweist sich nach dem Absaugen, Auswaschen mit konzentrierter NH_3-Lösung und Trocknen als reines Na-Carbonat, frei von Chlorid und von NH_3.

Lebenslauf.

Am 7. September 1901 wurde ich, Georg Friedrich Konrad Karl Gustav Hellmuth Stamm zu Eckartsberga (Kreis Eckartsberga, Provinz Sachsen) als Sohn des Amtsrichters Wilhelm Stamm geboren. Von Ostern 1907 bis Ostern 1911 besuchte ich die Stadtschule in Eckartsberga, von Ostern bis Michaelis 1911 das Gymnasium zu Erfurt, von Michaelis 1911 bis August 1914 das Stadtgymnasium zu Halle, von August 1914 bis Ostern 1915 das Gymnasium zu Erfurt, von Ostern 1915 ab wieder das Stadtgymnasium zu Halle. Hier bestand ich im März 1920 die Reifeprüfung.

Vom Sommersemester 1920 bis zum Sommersemester 1925 war ich als Studierender der Chemie an der Universität Halle immatrikuliert. Am 10. Dezember 1923 erhielt ich das Verbandszeugnis. Dann begann ich mit der Doktorarbeit; diese wurde im Sommer-Semester 1926 abgeschlossen. Seit dem 16. Februar 1925 bin ich Volontär-Assistent am Chemischen Institut der hiesigen Universität.

Während meines Studiums hörte ich Vorlesungen und besuchte Übungen bei den Herren Dozenten: Eberhard, Fleischmann, Grüttner, Hahne, Menzer, Mie, K. Schmidt, Tubandt, Vorländer, Walther, Weitz, Wiese, v. Wolff und Ziehen. Ihnen allen gebührt mein Dank.

Diagramm 1

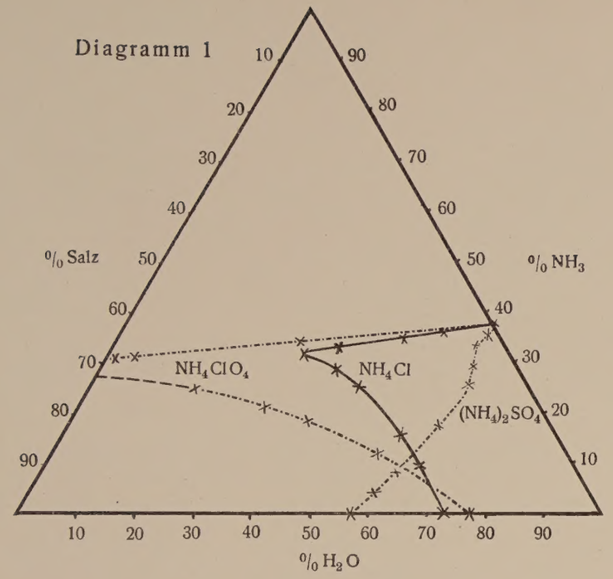


Diagramm 2

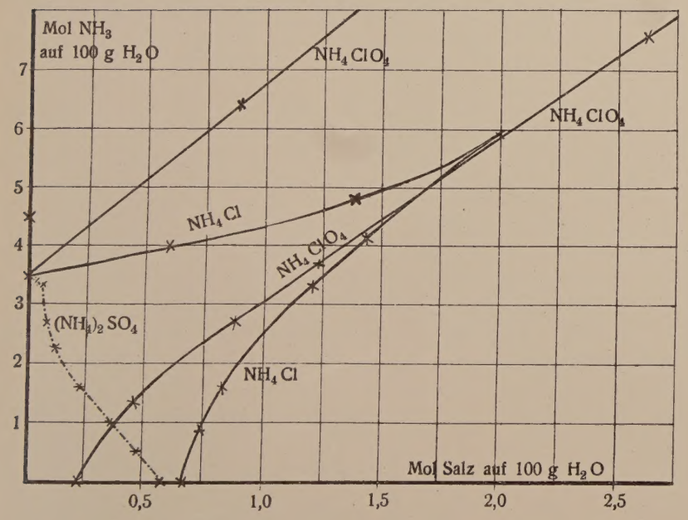


Diagramm 3

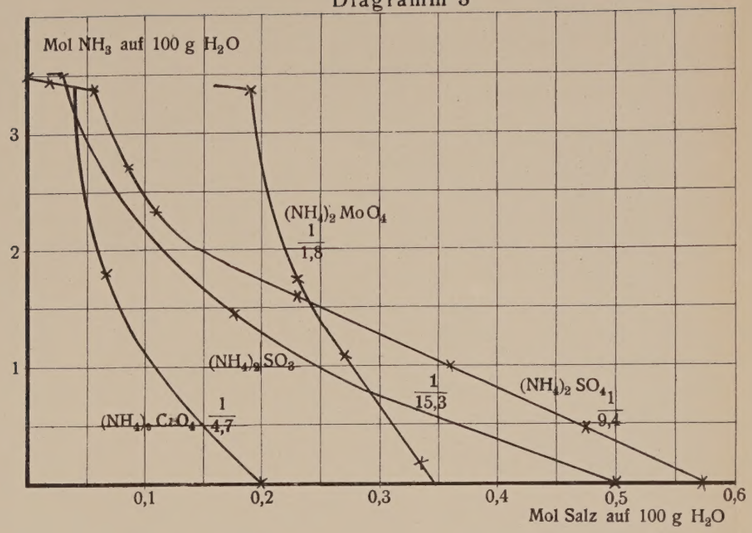


Diagramm 4

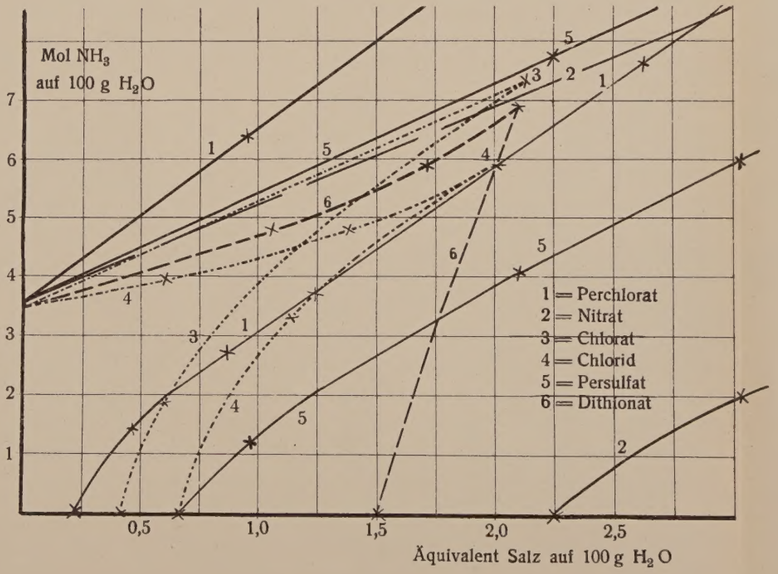


Diagramm 5

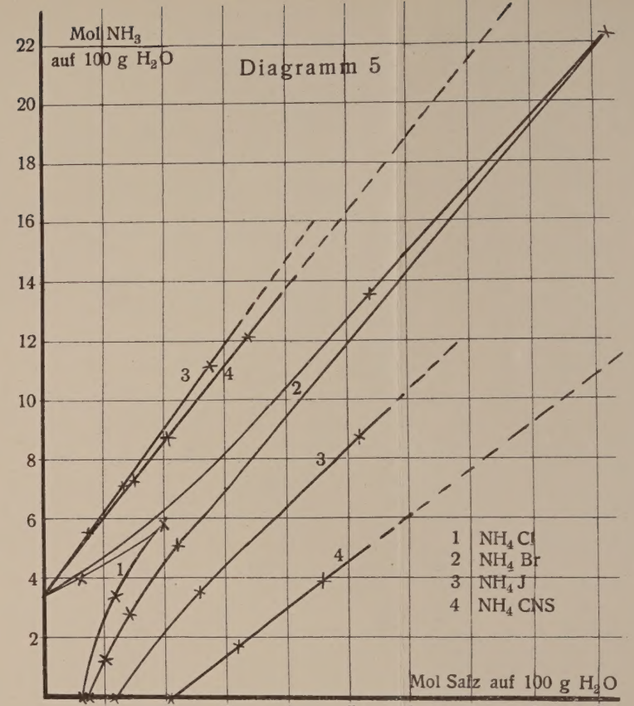
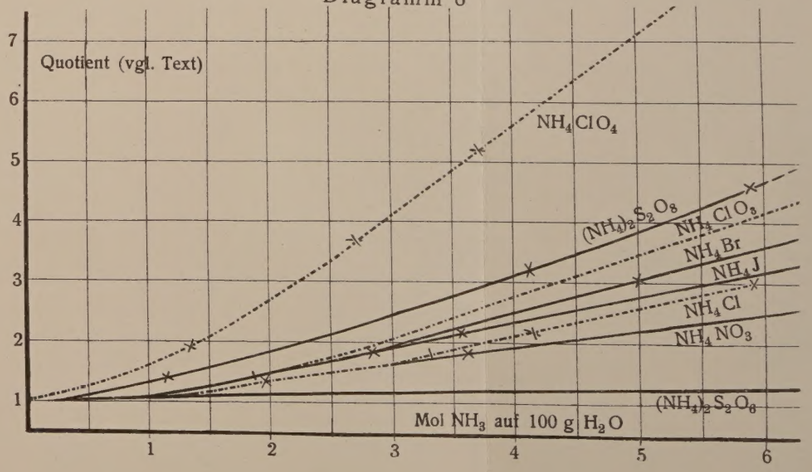



Diagramm 6